

# **Synthese und Charakterisierung neuartiger Hybridmaterialien aus Polymer-geschützten Goldnanopartikeln**

## **Kumulative Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Katharina Gries  
aus  
Siegen

Marburg an der Lahn 2012

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 30.1.2012  
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Seema Agarwal

Tag der mündlichen Prüfung: 27.2.2012

Hochschulkennziffer: 1180

Bei der vorliegenden kumulativen Dissertation handelt es sich um eine verkürzte Darstellung der Forschungsergebnisse. Die ausführlichen Ergebnisse wurden bereits in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

1. Bokern, S.; Gries, K.; Görtz, H.-H.; Warzelhan, V.; Agarwal, S.; Greiner, A., Precisely Designed Gold Nanoparticles by Surface Polymerization – Artificial Molecules as Building Blocks for Novel Materials. *Adv. Func. Mater.* **2011**, *21*, 3753-3749.
2. Gries, K.; Bubel, K.; Wohlfahrt, M.; Agarwal, S.; Koert, U.; Greiner, A., Preparation of Gold Nanoparticle-Poly(L-menthyl methacrylate) Conjugates. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, *23*, 2551 – 2557. (Titelcover für Ausgabe 23/2011)
3. Gries, K.; Vieker, H.; Götzhäuser, A.; Agarwal, S.; Greiner, A., Preparation of continuous Gold Nanowires via Electrospinning of high concentration aqueous Dispersions of Gold. *Small* **2012**, *in press*.
4. Gries, K.; El Helou, M.; Witte, G.; Greiner, A., Vinyl-functionalized Gold Nanoparticles as Artificial Monomers for the free radical Copolymerization with Methyl Methacrylate. *Polymer* **2012**, *eingereicht*.

# Inhaltsverzeichnis

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>1.</b> | <b>EINLEITUNG UND MOTIVATON.....</b>  | <b>8</b>  |
| <b>2.</b> | <b>ZIELSETZUNG UND KONZEPT .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>3.</b> | <b>THEORETISCHE EINFÜHRUNG .....</b>  | <b>13</b> |
| 3.1       | Goldnanopartikel: Allgemeines .....   | 13        |
| 3.2       | Polymergeschützte Goldnanopartikel .....  | 17        |
| 3.3       | Anwendung polymergeschützter Goldnanopartikel .....   | 22        |
| 3.4       | Stöchiometrische Funktionalisierung von Goldnanopartikeln .....   | 23        |
| <b>4.</b> | <b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>  | <b>28</b> |
| <b>5.</b> | <b>KUMULATIVER TEIL DER DISSERTATION .....</b>  | <b>32</b> |
| 5.1       | Beladung von Goldnanopartikeln mit Polymer-gebundenem Menthol.....  | 32        |
| 5.2       | Herstellung von Goldnanodrähten durch Elektrosinnen Goldnanopartikel-reicher Dispersionen .....   | 37        |
| 5.3       | Vinyl-funktionalisierte Goldnanopartikel als künstliche Moleküle zur Copolymerisation mit Methylmethacrylat .....                         | 41        |
| 5.4       | Synthese künstlicher Moleküle aus monofunktionalisierten Goldnanopartikeln durch Oberflächenpolymerisation mit einem Makroinitiator ..... | 47        |
| <b>6</b>  | <b>AUSBLICK.....</b>  | <b>50</b> |
| <b>7</b>  | <b>DANKSAGUNG.....</b>  | <b>52</b> |
| <b>8</b>  | <b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>   | <b>53</b> |
| <b>9</b>  | <b>ANHANG .....</b>   | <b>56</b> |

## Abkürzungsverzeichnis

|                            |  |
|----------------------------|--|
| $\alpha$                   | Position am benachbarten Kohlenstoffatom                                       |
| <b>Abb.</b>                | Abbildung  |
| <b>ACPC</b>                | 4,4'-Azobis-4-cyanopentanolchlorid   |
| <b>AFM</b>                 | Atom Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)                                 |
| <b>AIBN</b>                | Azoisobutyronitril   |
| <b>ATRP</b>                | Atom Transfer Radical Polymerization (Radikalische Atomtransferpolymerisation) |
| <b>A.U.</b>                | Arbitrary Units (willkürliche Einheiten)                                       |
| <b>AuNP</b>                | Goldnanopartikel   |
| <b>c</b>                   | Konzentration  |
| <b>°C</b>                  | Grad Celsius   |
| <b>cm</b>                  | Zentimeter   |
| <b>cm<sup>-1</sup></b>     | Wellenzahlen   |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>  | Kohlenstoff-Kernresonanzspektroskopie  |
| <b><math>\delta</math></b> | chemische Verschiebung im NMR-Spektrum   |
| <b><math>\Delta</math></b> | Differenz  |
| <b>Da</b>                  | Dalton   |
| <b>d. h.</b>               | das heißt  |
| <b>DIC</b>                 | Diisopropylcarbodiimid   |
| <b>DMAP</b>                | Dimethylaminopyridin   |
| <b>DMF</b>                 | Dimethylformamid   |
| <b>DMSO</b>                | Dimethylsulfoxid   |
| <b>DSC</b>                 | Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)           |
| <b>EDX</b>                 | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)  |
| <b>EI</b>                  | Electron Impact (Elektronenstoßionisation)                                     |
| <b>et al.</b>              | et alii (und andere)   |
| <b>g</b>                   | Gramm  |
| <b>GPC</b>                 | Gelpermeationschromatographie  |

|                          |  |
|--------------------------|--|
| <b>h</b>                 | Stunde   |
| <b>HIM</b>               | Helium-Ionen-Mikroskopie   |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b> | Protonen-Kernresonanzspektroskopie   |
| <b>HR-MS</b>             | High Resolution Mass Spectrometry (Hochauflösende Massenspektrometrie)                               |
| <b>HR-TEM</b>            | High Resolution Transmission Electron Microscopy (Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie) |
| <b>I<sub>2</sub></b>     | Iod  |
| <b>IR</b>                | Infrarot-Spektroskopie   |
| <b>keV</b>               | Kiloelektronenvolt   |
| <b>kV</b>                | Kilovolt   |
| <b>λ</b>                 | Wellenlänge  |
| <b>m (NMR)</b>           | Multiplett   |
| <b>mg</b>                | Milligramm   |
| <b>MenMA</b>             | Mentholmethacrylat   |
| <b>MeOH</b>              | Methanol   |
| <b>min</b>               | Minute   |
| <b>mL</b>                | Milliliter   |
| <b>MMA</b>               | Methylmethacrylat  |
| <b>mmol</b>              | Millimol   |
| <b>mm</b>                | Millimeter   |
| <b>Mn</b>                | Zahlenmittel des Molekulargewichtes  |
| <b>MS</b>                | Massenspektrometrie  |
| <b>Mw</b>                | Gewichtsmittel des Molekulargewichtes  |
| <b>μL</b>                | Mikroliter   |
| <b>μm</b>                | Mikrometer   |
| <b>μmol</b>              | Mikromol   |
| <b>Na</b>                | Natrium  |
| <b>NaOH</b>              | Natriumhydroxid  |
| <b>nm</b>                | Nanometer  |
| <b>NMR</b>               | Kernresonanzspektroskopie  |

|               |  |
|---------------|--|
| <b>PD</b>     | Polydispersität Mw/Mn)   |
| <b>pm</b>     | Pikometer  |
| <b>PMenMA</b> | Polymentholmethacrylat   |
| <b>PMMA</b>   | Polymethylmethacrylat  |
| <b>ppm</b>    | parts per million (Millionstel)                                  |
| <b>PS</b>     | Polystyrol   |
| <b>PVA</b>    | Polyvinylalkohol   |
| <b>®</b>      | Registrierter Handelsname  |
| <b>RBI</b>    | Rutherford Backscattered Ion (Rutherford-Rückstreuung von Ionen) |
| <b>RI</b>     | Refraktionsindex   |
| <b>RRS</b>    | Rutherford-Rückstreuung  |
| <b>R. T.</b>  | Raumtemperatur   |
| <b>SDS</b>    | Sodium dodecyl sulfate (Natriumdodecylsulfat)                    |
| <b>SE</b>     | Secondary Electron (Sekundärelektronen)                          |
| <b>T</b>      | Temperatur   |
| <b>TEM</b>    | Transmissions-Elektronenmikroskop                                |
| <b>Tg</b>     | Glaspunkt  |
| <b>TGA</b>    | Thermogravimetrische Analyse                                     |
| <b>THF</b>    | Tetrahydrofuran  |
| <b>Vis</b>    | Sichtbares Licht   |
| <b>UV</b>     | Ultraviolettes Licht   |
| <b>WAXS</b>   | Wide-Angle X-Ray Scattering (Weitwinkel-Röntgenbeugung)          |
| <b>wt %</b>   | Gewichtsprozent  |
| <b>z. B.</b>  | zum Beispiel   |

## 1. Einleitung und Motivaton

Die Nanotechnologie kann als eine der zentralen Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhundert betrachtet werden. Die Ursprünge der Technologie gehen bis weit in die Vergangenheit zurück. Auch ohne Kenntnis über die genaue Beschaffenheit des Materials gelang es in der Antike bereits den Römern, Goldnanopartikel herzustellen und diese zum Färben von Glas zu verwenden.<sup>1</sup> Eine Technik, die auch im Mittelalter von Andreas Cassius und Johannes Kunckel zum Färben von Trinkgläsern und Kirchenfenstern etabliert wurde (Cassius'scher Goldpurpur).<sup>2</sup> Die vermutlich erste wissenschaftliche Publikation über Nanopartikel geht auf Faraday zurück, der im Jahr 1857 die Bildung des Goldpurpurs durch Reduktion von Goldsäure mit Phosphor beschrieb.<sup>3,4</sup> Trotz der frühen Anfänge dauerte es nach Faraday noch mehr als ein Jahrhundert, bis die Nanotechnologie zu einem bedeutenden Forschungsgebiet avancierte.

Nanopartikel sind auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften eines der zentralen Forschungsgebiete unserer Zeit geworden. Bedingt durch die sehr geringen Größe zeigen Nanopartikel in vielen Bereichen ihrer Eigenschaften ein Verhalten, das von dem makroskaliger Materialien zum Teil deutlich abweicht.<sup>5</sup> Auf Grund des großen Verhältnisses von Oberflächenatomen zu Atomen im Inneren des Materials haben nanoskalige Materialien eine höhere chemische Reaktivität. Durch die Wechselwirkung der Nanopartikel mit elektromagnetischer Strahlung treten besondere elektrische und optische Eigenschaften auf. Neben sehr ausgeprägter Farbintensität kann es außerdem, wie im Fall der Quantenpunkte aus einem nanoskaligen Halbleitermaterial, zu einem Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Farbe des Materials kommen.<sup>6</sup> Neben den daraus resultierenden Anwendungen in den Bereichen Katalyse und Sensorik gibt es zudem noch eine große Zahl von Einsatzgebieten, in denen Nanopartikel Einzug ins tägliche Leben gefunden haben.

So führen beispielsweise nanoskalige Oberflächenstrukturierungen zur Ausbildung besonders großer Kontaktwinkel. Dies kann in der Natur am Beispiel der Lotuspflanze beobachtet werden und findet mittlerweile im Alltag in einer Vielzahl funktionaler schmutzabweisender Oberflächenbeschichtungen Anwendung.<sup>7</sup>

Weitere Einsatzgebiete liegen im Bereich der Rieselhilfen und Viskositätserniedriger.<sup>8</sup> Dabei wird der Effekt genutzt, dass Nanopartikel im Gemisch mit makroskaligen Materialien, wie z. B. Pulvern, Polymerschmelzen oder Dispersionen dazu führen, dass die Bestandteile des Gemischs besser aneinander vorbei gleiten.

Auch im Bereich der Biomedizin spielen Nanopartikel mittlerweile eine zentrale Rolle. So kommen funktionalisierte Goldnanopartikel zum Einsatz in Schwangerschaftstests.<sup>9</sup> Desweiteren werden



Anwendungen erprobt, Nanopartikel in der Krebstherapie zur gezielten Hitzeentwicklung (Hyperthermie) einzusetzen.<sup>10,11</sup>

Hybridmaterialien aus Nanopartikeln und Polymeren kommt eine besondere Bedeutung zu, da durch die Verbindung der beiden Materialklassen Eigenschaften kombiniert werden können, die anders nicht zu beobachten sind.<sup>12,13</sup> Polymere sind auf Grund ihrer vielfältigen Einsatzgebiete aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Die Anwendungsgebiete liegen sowohl im Fahrzeug- und Flugzeugbau, in der Verpackungsindustrie, im Bausektor, als auch vielen anderen Bereichen.<sup>14</sup> Die Weltjahresproduktion von Kunststoffen stieg von 1,7 Mio. Tonnen im Jahr 1950 auf 265 Mio. Tonnen im Jahr 2010.<sup>14</sup> Für die Zukunft wird ein weiteres Wachstum des Produktionsvolumens erwartet.

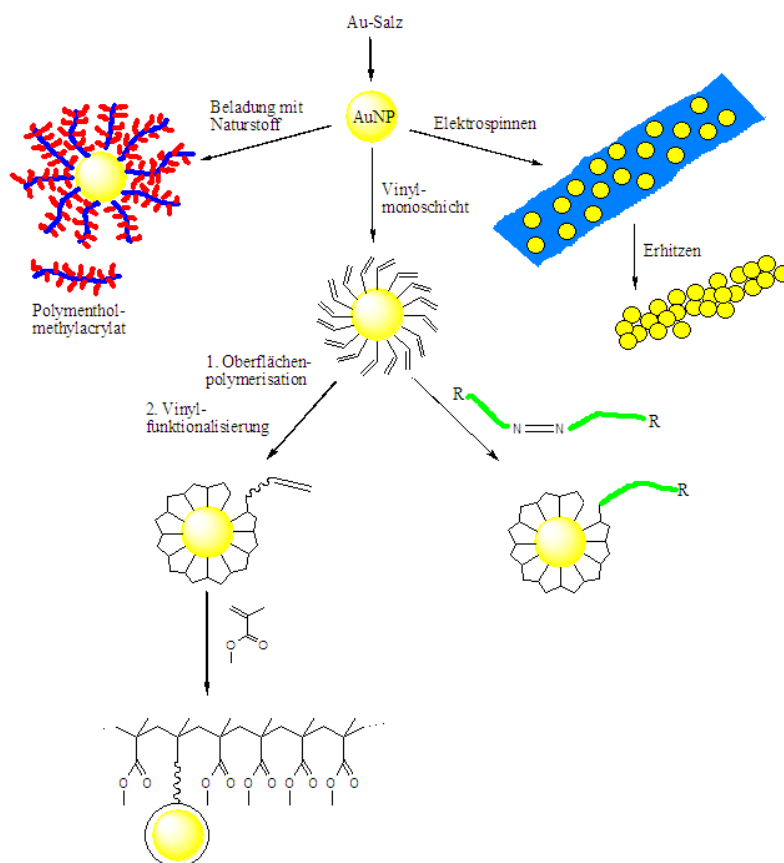
Besonders großes Innovationspotential liegt dabei im Bereich der Polymerverbundmaterialien, da diese die Eigenschaften von Polymeren mit Eigenschaften weiterer Verbundstoffe kombinieren können. Es ist daher von großem wissenschaftlichem Interesse, die Kombinationsmöglichkeiten der beiden Stoffgruppen näher zu untersuchen und mögliche Anwendungsgebiete zu erschließen.

## 2. Zielsetzung und Konzept

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau neuartiger Hybridmaterialien aus Polymeren und Goldnanopartikeln sowie die Untersuchung ihrer materialchemischen Eigenschaften. Dafür sollen Goldnanopartikel durch Polymere stabilisiert und zu definierten Nanopartikel-Polymer-Strukturen aufgebaut werden. Zum Nachweis dieser Strukturen und deren Eigenschaften sollen geeignete Analyseverfahren entwickelt werden, die sich sowohl aus dem Bereich der Polymeranalytik als auch aus dem Bereich der Nanomaterialanalytik zusammensetzen. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Analytik der Nanopartikel-Polymer-Hybridmaterialien mittels GPC.

Die Schützungen der Goldnanopartikel durch Polymer wird mittels unterschiedlicher Koordinationsmethoden des Polymers an die Goldoberfläche erprobt. Die Koordination soll über eine funktionelle Endgruppe, über funktionelle Gruppen in der Polymerhauptkette, sowie durch Polymerisation kleiner Liganden auf der Partikeloberfläche erfolgen.

Im Folgenden soll das Konzept an Hand einer Grafik erläutert werden:



**Abb. 1: Schematische Darstellung des Forschungskonzepts zu polymergeschützten Goldnanopartikeln**

Die Synthese der Goldnanopartikel erfolgt dabei durch Reduktion von Goldsäure in Anwesenheit geeigneter stabilisierender Liganden. Ausgehend von diesen Partikeln können verschiedene Anordnungen und Funktionalisierungen realisiert werden.

Im einfachsten Fall soll die Schützung der Goldnanopartikel durch Koordination der Polymerhauptkette erfolgen. Mit Hilfe dieser Schützungsmethode können mittels Elektrosponnen Goldnanopartikel-reiche Polymerfasern hergestellt und so zu größeren Strukturen angeordnet werden. Dies bietet die Möglichkeit, in einem Folgeschritt die Goldnanopartikel in den Goldnanopartikel-Polymer-Hybridfasern durch thermische Behandlung zu kontinuierlichen Golddrähten zu versintern.

Desweiteren soll die Schützung der Goldnanopartikel durch Polymere mit einer koordinierenden schwefelhaltigen Endgruppe erfolgen. Dieses Konzept kann am Beispiel eines Naturstoff-beladenen Polymers durchgeführt werden, welches an einen Goldnanopartikel angebunden werden soll. Als Modellschubstanz für den Naturstoff dient Menthol, das mittels Esterbindung an Methacrylsäure angebunden und anschließend polymerisiert werden soll.

Ausgehend von diesen grundlegenden Arbeiten können Strukturen mit definierter Stöchiometrie aufgebaut werden. Mit Hilfe eines von Krüger et al. publizierten und weiterentwickelten Konzepts der stöchiometrischen Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln durch radikalische Oberflächenpolymerisation sollen nanoskalige Bausteine definierter Stöchiometrie synthetisiert werden, die als künstliche Moleküle zu größeren Strukturen zusammengesetzt werden sollen.<sup>15</sup>

Der Begriff „künstliches Molekül“ wird in verschiedenen Forschungsgebieten für völlig unterschiedliche Gebilde verwendet. Die häufigste Verwendung des Begriffs tritt im Zusammenhang mit Quantenpunkten auf. Quantenpunkte werden als „künstliche Atome“ bezeichnet, weil ihre Elektronen in alle drei Raumrichtungen abgegrenzt sind, d. h. die Ladungsträger sind beschränkt auf atomartige Potentiale.<sup>16</sup> Zwei gekoppelte Quantenpunkte werden als künstliches Molekül bezeichnet.<sup>16</sup> Eine weitere Klasse künstlicher Moleküle wird durch einen einzelnen Quantenpunkt in einem starken magnetischen Feld gebildet. Die Elektronen können so an definierten Seiten des Nanopartikels lokalisiert werden.<sup>16</sup> Berechnungen zur Elektronenkonfiguration und den Quantenzuständen sowie experimentelle Untersuchungen dieser Partikel bilden ein wichtiges Arbeitsgebiet in den Bereichen Physik und Materialwissenschaften.<sup>16-23</sup>

In der Informationstechnologie wird eine zweidimensionale Anordnung programmierbarer logischer Elemente, ein sogenannter *feldprogrammierbarer Gate-Array*, als künstliches Molekül bezeichnet.<sup>24</sup> In der Elektrotechnik wird der Begriff für kleine Antennen aus passiven elektrischen Schaltkreiselementen verwendet.<sup>25</sup> Weitere Arbeiten über Simulationen von Kolloiden<sup>26</sup> und

intelligente molekulare Maschinen<sup>27</sup> verwenden den Begriff künstliches Molekül ebenfalls, allerdings ohne dessen Bedeutung näher zu erklären.

Desweiteren wird der Begriff allgemein für metallische Nanostrukturen verwendet, die hinsichtlich ihrer plasmonischen Eigenschaften betrachtet werden<sup>28</sup>, sowie im Speziellen für Anordnungen von Goldnanostäbchen, die miteinander in Wechselwirkung stehen.<sup>29</sup>

In der hier vorliegenden Arbeit orientiert sich der Begriff an der von Stellacci<sup>30</sup> und Perepichka<sup>31</sup> verwendeten Definition, die unter einem künstlichen Molekül einen stöchiometrisch funktionalisierten Metallnanopartikel versteht.

Zur Synthese eines Goldnanopartikels mit definierter Stöchiometrie wird die Oberfläche eines mit Vinylgruppen stabilisierten Goldnanopartikels mittels radikalischer Oberflächenpolymerisation so funktionalisiert, dass im Idealfall die Oberfläche vollständig durchpolymerisiert und nur noch die Endgruppe des Initiators als funktionelle Gruppe vorhanden ist. Die so synthetisierten Nanopartikel sollen im Folgenden weiter umfunktionalisiert und als stöchiometrisch definierte Goldnanopartikel-Makromonomere mit Methylmethacrylat copolymerisiert werden.

Ausgehend von dem Konzept der Oberflächenpolymerisation soll es ferner Teil dieser Arbeit sein, stöchiometrisch monofunktionalisierte Goldnanopartikel durch die Verwendung eines Cumarin-funktionalisierten Makroinitiators zu synthetisieren, die auf Grund ihrer definierten Zusammensetzung als künstliche Moleküle betrachtet werden können.

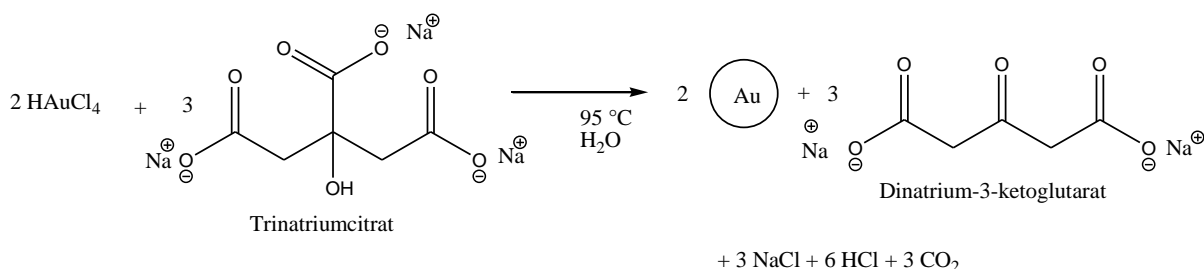
### 3. Theoretische Einführung

#### 3.1 Goldnanopartikel: Allgemeines

##### Herstellung

Die Synthese von Goldnanopartikeln erfolgt üblicherweise im nasschemischen Verfahren durch Reduktion eines Goldsalzes, in der Regel Tetrachlorgoldsäure, oder einer goldhaltigen Komplexverbindung in Anwesenheit stabilisierender Liganden für die Goldoberfläche.<sup>5</sup> Diese verhindern die Aggregation der Wachstumskeime, indem sich die Liganden auf der Oberfläche des wachsenden Nukleationskeims anlagern und so ein Zusammenlagern der einzelnen Partikel verhindern. Als Liganden für die Synthese von Goldnanopartikeln eignen sich weiche Liganden mit einem oder mehreren freien Elektronenpaaren, besonders Schwefelverbindungen wie Thiole, Thioether oder Disulfide, aber auch Stickstoff- oder Phosphorverbindungen, z. B. Amine, Pyridine und Phosphine.<sup>5,32</sup>

Die Reduktion des Goldsalzes in Anwesenheit des Liganden kann im Ein-Phasensystem oder im Zwei-Phasensystem erfolgen. Im Ein-Phasensystem werden Goldverbindung und Ligand im gleichen Lösungsmittel gelöst und durch tropfenweise Zugabe eines Reduktionsmittels in Goldnanopartikel überführt.<sup>33,34</sup> Auf Grund des polaren Charakters der meisten Goldverbindungen ist diese Methode für die Auswahl der möglichen Liganden limitiert. Ein häufig verwendeter Ansatz nach diesem Konzept ist die Methode von Turkevich et al., bei der Tetrachlorgoldsäure durch Erhitzen in Gegenwart von Trinatriumcitrat in wässriger Lösung reduziert wird.<sup>33</sup> Das im Überschuss eingesetzte Trinatriumcitrat dient hierbei sowohl als stabilisierender Ligand, als auch als Reduktionsmittel, wobei unter Bildung der Ketoglutaratsäure die Gold(III)-verbindung in Gold(0) überführt wird (Abb. 2).

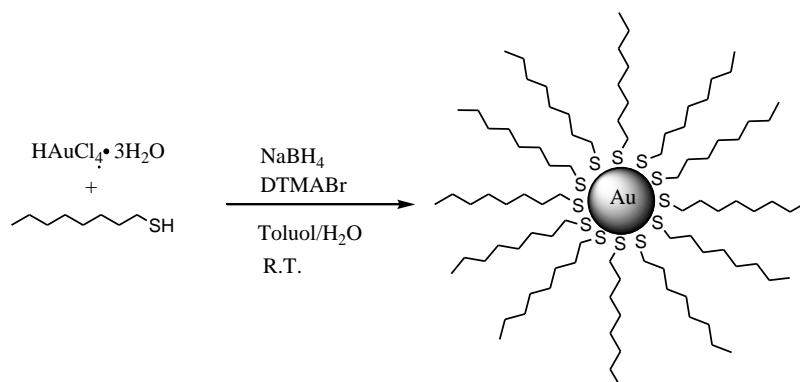


**Abb. 2: Synthese von Goldnanopartikeln im wässrigen Ein-Phasensystem mit Trinatriumcitrat als Reduktionsmittel<sup>33</sup>**

Die Größe der Partikel kann durch Variation des Verhältnisses von Goldsäure zu Trinatriumcitrat im Größenbereich von 9 nm bis zu 120 nm<sup>35</sup> bzw. 200 nm<sup>36</sup> eingestellt werden. Ähnliche Synthesen sind auch in organischen Lösungsmitteln möglich. Hierbei wird in der Regel ein mäßig polares

Lösungsmittel wie THF verwendet, in dem das Goldsalz noch gut löslich ist.<sup>37</sup> Als Liganden werden ebenfalls mäßig polare bis unpolare Verbindungen eingesetzt, die jedoch ebenfalls noch löslich sein müssen. Da die meisten Liganden keine reduzierende Funktion haben, wird in diesem Fall ein Reduktionsmittel unter starkem Rühren zugetropft. Für organische Lösungsmittel wird hierzu meist Superhydrid verwendet, für wässrige Systeme eignen sich frisch angesetzte Lösungen von Natriumborhydrid.<sup>38,39</sup> Neben diesen beiden häufig verwendeten Reduktionsmitteln können jedoch auch Verbindungen wie 9-BBN<sup>40</sup>, Hydrazin Hydrat<sup>41</sup>, Hydrochinon<sup>42</sup> und Formaldehydsulfoxylat<sup>41</sup> verwendet werden. Darüber hinaus ist es auch möglich, im organischen System Goldkomplexverbindungen mit organischen Liganden zu Goldnanopartikeln zu reduzieren.<sup>43</sup> Die Aufreinigung der synthetisierten Goldnanopartikel erfolgt durch Ausfällen oder Dialyse. Die Größe der Partikel ist Abhängig vom molaren Verhältnis der Goldverbindung zum Liganden, von der Stärke des Reduktionsmittels und dessen Zutropfrate.<sup>5,32</sup>

Die Synthese im Zwei-Phasensystem wurde erstmals von Faraday 1857 publiziert und erst mehr als 100 Jahre später von Brust und Schiffrin wieder aufgegriffen und etabliert.<sup>3,44</sup> Sie bietet gegenüber der Synthese im Ein-Phasensystem den Vorteil der umfangreicheren Auswahlmöglichkeiten der Liganden. Das nach seinen Entwicklern benannte Brust-Schiffrin-Verfahren verwendet einen kationischen Phasentransferkatalysator um das Anion der Tetrachlorgoldsäure aus der wässrigen Phase in die Ligand-haltige organische Phase zu transportieren. Die Reduktion erfolgt durch Zutropfen einer frisch angesetzten wässrigen Natriumborhydridlösung (Abb. 3).



**Abb. 3: Synthese von Goldnanopartikeln im Zwei-Phasensystem nach Brust-Schiffrin<sup>44</sup>**

Da das Reduktionsmittel auch mit Wasser reagiert, muss es im Überschuss eingesetzt werden. Neben den drei Äquivalenten zur Reduktion von Gold(III) zu Gold(0) wird daher noch mindestens ein weiteres Äquivalent Überschuss verwendet. Die Wahl des Phasentransferkatalysators entscheidet darüber, in welcher Phase die fertigen Goldnanopartikel angereichert werden. Im ursprünglich von Brust und Schiffrin entwickelten Verfahren werden unpolare Phasentransferkatalysatoren wie Tetraoctylammoniumbromid oder Cetylammmoniumbromid verwendet, welche die fertigen

Goldnanopartikel in die organische Phase befördern. Daneben ist es jedoch auch möglich, unpolare Phasentransferkatalysatoren, wie z. B. Dodecyltrimethylammoniumbromid zu verwenden, welches zur Akkumulation der Partikel in der wässrigen Phase führt und so die Partikel ohne weitere Aufarbeitung von überschüssigem Ligand abtrennt.<sup>45</sup> Die nach Brust-Schiffrin synthetisierten Goldnanopartikel liegen üblicherweise in einem Größenbereich von 2-3 nm.<sup>44</sup> Wie auch bei der Synthese im Ein-Phasensystem erfolgt die Aufreinigung durch Ausfällen.

### Elektronische Eigenschaften

Nanopartikel weisen besondere Eigenschaften bezüglich der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung auf. Auf Grund der geringen Größe können Nanopartikel im elektrischen Feld oszillieren.<sup>32</sup> Die kollektive Bewegung aller Elektronen in einem elektrischen Feld einer Lichtwelle wird als Plasmonenschwingung bezeichnet. Im elektromagnetischen Feld wird bei einem Metall das Elektronengas bei bestimmten Frequenzen zur Oszillation angeregt und beginnt dabei um die positiv geladenen Kerne zu schwingen. Ist der Metallpartikel hinreichend klein, so schwingt die gesamte Elektronenwolke relativ zum Kristallgitter des Partikels (Abb. 4). Dabei kommt es zur Ausbildung einer intensiven Absorptionsbande (Abb. 5, links).

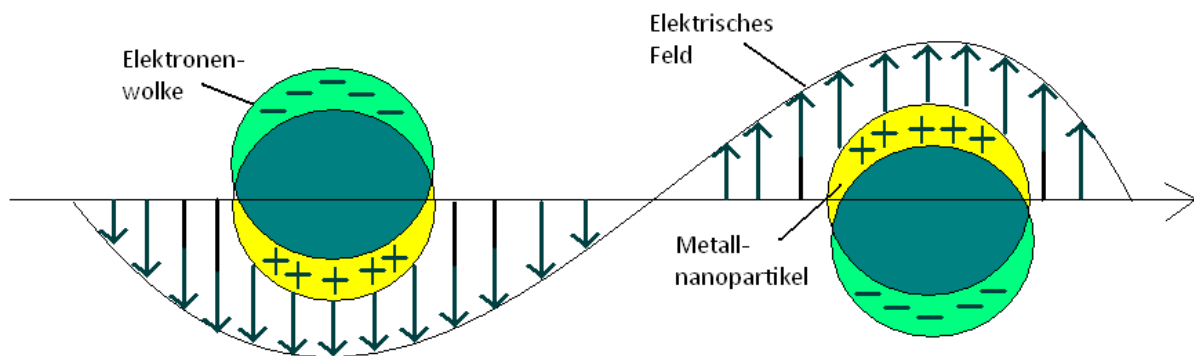
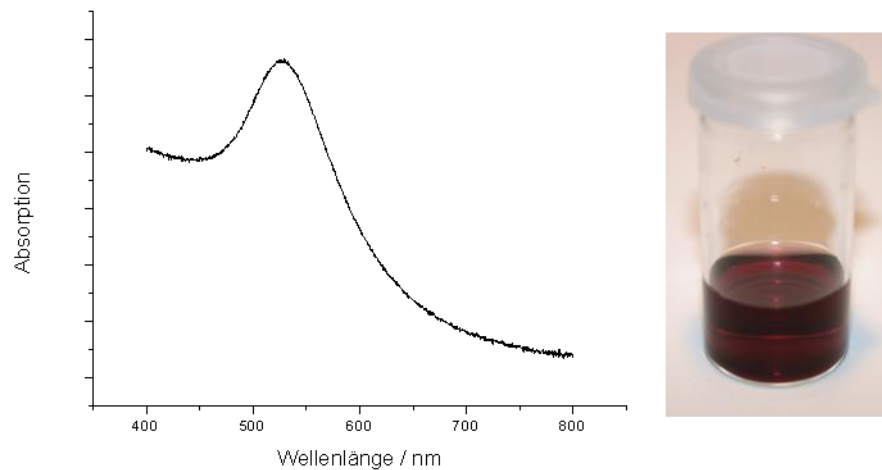


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Plasmonenschwingung<sup>46</sup>



**Abb. 5: UV-Vis-Absorptionskurve von Goldnanopartikeln, Foto einer Goldnanopartikeldispersion**

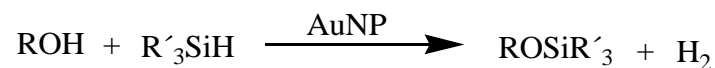
Liegt die Anregungsfrequenz im Bereich des sichtbaren Lichts, zeigt die Substanz sehr intensive Farbigkeit (Abb. 5, rechts). Im Fall von Goldnanopartikeln liegt das Absorptionsmaximum bei ca. 530 nm.<sup>32</sup> Die exakte Lage und Form der Bande wird durch Form und Größe der Partikel, sowie durch die Art der Ligandenhülle und des umgebenden Mediums bestimmt.<sup>47</sup> Die Lage der Bande wird bei zunehmendem Partikeldurchmesser in den längerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben und geht bei steigendem Partikeldurchmesser zunehmend in Mie-Streuung über.<sup>32</sup>

Die optischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln hängen von Größe, Form und Umgebung, insbesondere der Ligandenhülle, und Lösungsmittel, sowie der Ladung des Metallkerns ab.<sup>5</sup> Darüber hinaus spielt der interpartikuläre Abstand zwischen den Partikeln eine Rolle, da es zu Kopplungen der Plasmonenschwingung kommt.<sup>5</sup> Den Effekt der Plasmonenschwingung kann man sich unter anderem in der Analytik zu Nutze machen. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) ist eine Methode, bei der die Raman Streuung eines Moleküls auf einer rauen Metalloberfläche verstärkt wird, so dass die Sensitivität der Messung deutlich gesteigert werden kann.<sup>48,49</sup> Hierfür können mit Goldnanopartikeln strukturierte Oberflächen verwendet werden.<sup>50,51</sup> Eine weitere Eigenschaft von Goldnanopartikeln ist die Fluoreszenzlöschung. Wird ein Fluorophor in die Nähe eines Goldnanopartikels gebracht, so findet eine Abnahme der Fluoreszenz statt.<sup>52,53</sup>



## Katalytische Eigenschaften

Auf Grund des großen Verhältnisses von Oberflächenatomen zu Atomen im Inneren des Materials weisen Goldnanopartikel katalytische Eigenschaften auf, die vom korrespondierenden makroskaligen Material deutlich abweichen. Da die Oberflächenatome in der Regel keine abgesättigte Valenz besitzen und noch freie Orbitale vorliegen, können diese in Wechselwirkung mit Molekülen der Umgebung treten. Diese Eigenschaft kann man sich für die Anwendung in der Katalyse zu Nutzen machen. So ist es beispielsweise möglich, durch Goldnanopartikel eine Silanalkoholyse bei Raumtemperatur zu katalysieren (Abb. 6).<sup>54</sup>



**Abb. 6: Bildung eines Silylethers aus einem Alkohol und einem Silan mit Hilfe katalytischer Mengen Goldnanopartikel**<sup>54</sup>

Reaktionen werden häufig mit Goldnanopartikeln auf Aluminiumoxid<sup>55</sup>, Titandioxid<sup>56,57</sup> oder anderen oxidischen Substraten<sup>56</sup> durchgeführt, da das Substrat einen wichtigen Einfluss auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Reaktanden an die Partikeloberfläche hat.

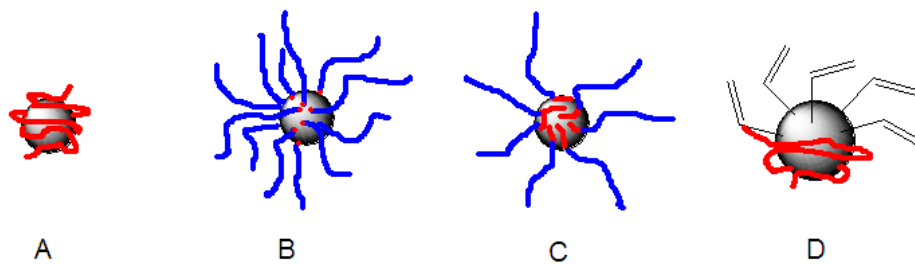
Die Wahl der Ligandenhülle hat einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Partikel. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass Goldnanopartikel mit einer gemischten Ligandenhülle aus zwei verschiedenen Liganden ein verändertes Katalyseverhalten in der Acetylierungsreaktion von Benzylalkohol zeigen als eine mit nur einer Ligandensorte besetzte Goldnanopartikeloberfläche.<sup>58</sup>

Ferner wurden Goldnanopartikel als Katalysatoren zur Reduktion von Stickstoffmonoxid<sup>59</sup>, sowie zur Oxidation von Kohlenmonoxid<sup>60,61</sup>, Methanol<sup>62</sup> und Wasserstoff<sup>60,61</sup> verwendet. Insbesondere letzterem kommt in der Brennstoffzellenforschung eine zunehmende Bedeutung zu.

## 3.2 Polymergeschützte Goldnanopartikel

Polymergeschützte Nanopartikel ermöglichen eine Verknüpfung der Eigenschaften von Nanopartikeln mit denen des eingesetzten Hüllpolymers.<sup>12</sup> So lassen sich Eigenschaften der Nanopartikel, wie intensive Absorption elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts mit den Verarbeitungseigenschaften von Polymeren verbinden. Das Polymer wird dabei auf die Metalloberfläche durch funktionelle Gruppen koordiniert, welche eine möglichst stabile Bindung zu dem Metall aufbauen muss. Wie bereits im Kapitel Herstellung 3.1 beschrieben, werden für

Goldoberflächen vor allem schwefel-, stickstoff- und phosphorhaltige Gruppen wie Thiol-, Thioether-, Amin-, Pyridin- und Phosphingruppen verwendet.<sup>5</sup>

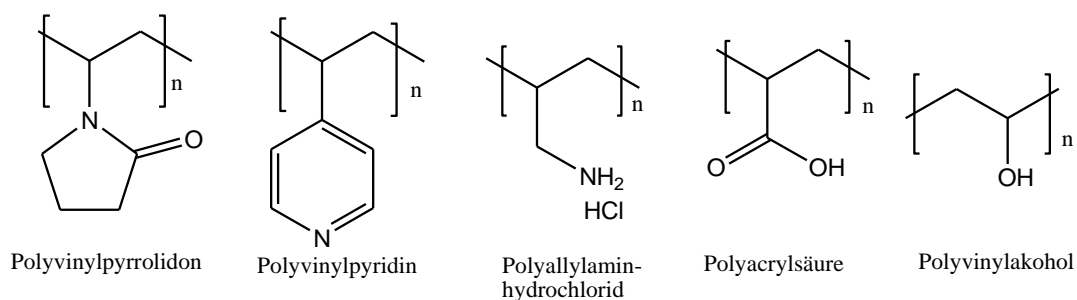


**Abb. 7: Schematische Darstellung Polymer-geschützter Metallnanopartikel**

Die Koordination erfolgt dabei entweder mittels Koordination funktioneller Gruppen in der Hauptkette (Abb. 7, A) oder über die Endgruppe des Polymers, was zur Bildung sogenannter *hairy balls* führt (Abb. 7, B). Die Verwendung von Blockcopolymeren, die in einem Block der Hauptkette koordinationsfähige funktionelle Gruppen tragen, bildet eine Mischform (Abb. 7, C). Eine weitere Methode zur Herstellung polymer-geschützter Metallnanopartikel liegt in der Synthese Monomer-geschützter Partikel, gefolgt von anschließender Polymerisation der Oberfläche. Hierbei wird die Oberfläche ebenfalls durch funktionelle Gruppen der neu gebildeten Polymerhauptkette koordiniert (Abb. 7, D). Im Folgenden soll auf die einzelnen Fälle näher eingegangen werden:

### Hauptkettenkoordination (A)

Im Fall der Koordination der Metallpartikeloberfläche durch funktionelle Gruppen in der Hauptkette kann die Synthese der Partikel entweder mit Hilfe kleiner Liganden erfolgen, die dann durch den Zusatz des Polymers teilweise oder ganz verdrängt werden<sup>63</sup>, oder die Synthese der Partikel erfolgt durch *in situ* Reduktion eines Goldsalzes in Anwesenheit eines Polymers als stabilisierender Ligand.<sup>64</sup> Typische Polymere, die zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln durch Koordination der Hauptkette geeignet sind, sind unter anderem Polyvinylpyrrolidon<sup>64</sup>, Polyvinylpyridin<sup>65</sup>, Polyallylaminhydrochlorid<sup>66</sup> und mit Einschränkung Polyacrylsäure<sup>63</sup>, sowie Polyvinylalkohol<sup>67</sup> (Abb. 8).



**Abb. 8: Ausgewählte Polymere zur Stabilisation von Goldnanopartikeln**

Ein Beispiel für die Synthese unter Verwendung kleiner Liganden ist die Darstellung Citratgeschützter Goldnanopartikel, die im Anschluss an die Partikelsynthese in eine Matrix aus Polyvinylalkohol (PVA) eingebettet und so vor Aggregation geschützt werden.<sup>67</sup> Auf Grund der relativ schwachen Bindung der Hydroxygruppen des PVA an die Goldoberfläche ist in diesem Fall nur mit einem geringen Ligandenaustausch von Citrat gegen PVA zu rechnen. Der Vorteil dieser Synthesemethode liegt in der guten Kontrolle über die Größe und Größenverteilung der Partikel, die durch die Wahl eines geeigneten Liganden bei der Herstellung eingestellt werden können.

Im Gegensatz dazu tritt bei der unmittelbaren Synthese durch Reduktion eines Goldsalzes in Anwesenheit eines Polymers zur Stabilisation eher eine breite Größenverteilung auf.<sup>64</sup> Zudem ist zu erwarten, dass bei hohen Konzentrationen der beiden Komponenten auch Quervernetzungen innerhalb des Materials auftreten (Abb. 9). Systematische Studien hierzu sind jedoch nach bestem Wissen nicht bekannt.



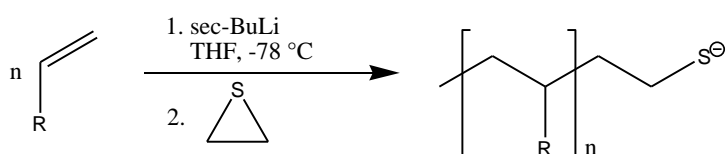
**Abb. 9: Interpartikuläre Quervernetzung durch Verschlaufung ungebundener Kettensegmente (1) oder durch freie Kettenenden (2), die zu Vernetzung (3) führen**

Insbesondere bei hohen Molekulargewichten der Polymere kommt es vermutlich bei beiden Syntheserouten zu interpartikularen Quervernetzungen durch Verschlaufungen von Kettensegmenten, die nicht oberflächengebunden sind (Abb. 9). Die Quervernetzung kann durch Verschlaufung (Abb. 9, 1) stattfinden oder durch freie Kettenenden (Abb. 9, 2), die an freie Koordinationsstellen anderer Partikel koordinieren (Abb. 9, 3). So konnte gezeigt werden, dass Goldnanostäbchen durch Verschlaufung von Polystyrolketten an den Enden der Stäbchen zu kettenartigen Strukturen angeordnet werden können.<sup>68</sup> Die Wahrscheinlichkeit der Verschlaufung kann durch eine geringe Konzentration der Polymere und Partikel in einer großen Menge Lösungsmittel verringert werden, allerdings kann es immer noch zu losen Schlaufen und Kettenenden kommen.

## Endgruppenkoordination (B)

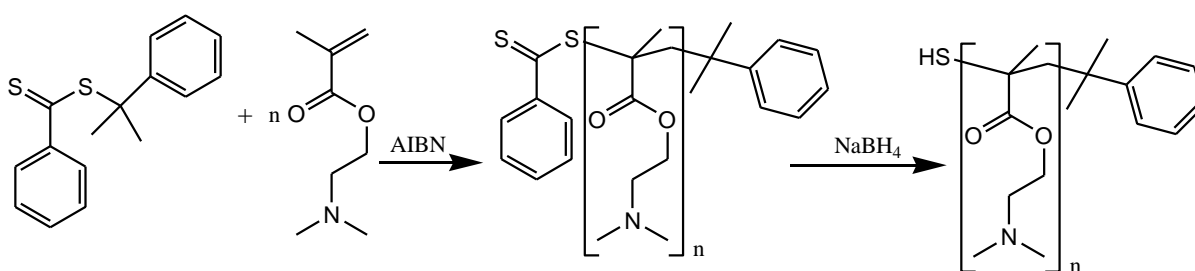
Erfolgt die Koordination des Nanopartikels über die Endgruppe eines Polymers, eignen sich auch hier wieder Schwefel- und Stickstoffverbindungen.<sup>69</sup> Auf Grund von Schwierigkeiten bei der Funktionalisierung von Polymerketten mit Phosphorverbindungen sind diese nicht verbreitet.

Eine typische Methode zur Herstellung endgruppenfunktionalisierter Polymere ist die anionische Polymerisation, bei der das wachsende Kettenende durch Einsatz eines geeigneten Abbruchreagenzes funktionalisiert werden kann (Abb. 10). Hierfür eignet sich besonders Ethylensulfid, was zur Ausbildung einer Thiofunktionalität führt<sup>12</sup>, sowie Bipyridin, welches das Kettenende durch eine entsprechende Gruppe terminiert.<sup>70</sup>



**Abb. 10: Allgemeine Synthese eines Endgruppen-funktionalisierten Polymers durch anionische Polymerisation**

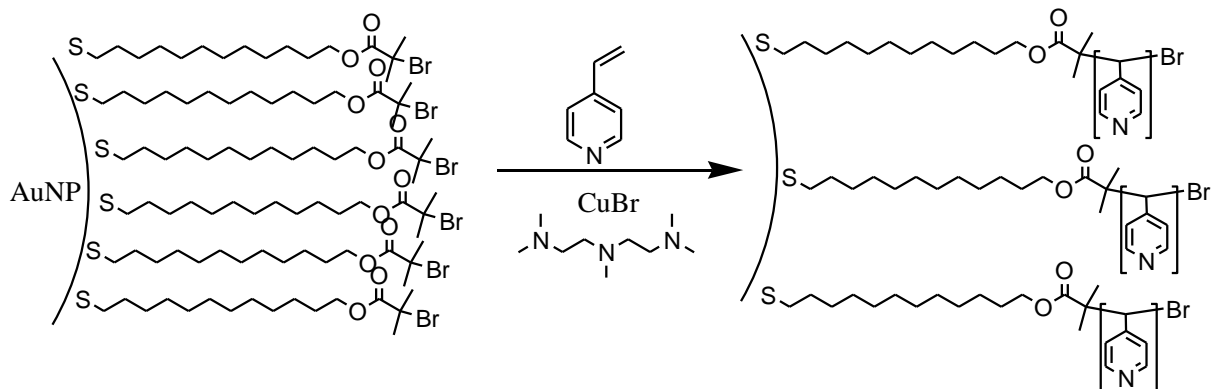
Eine weitere Methode ist die RAFT-Polymerisation, an dessen wachsendem Kettenende sich eine Schwefelverbindung befindet, die nach Ende der Wachstumsreaktion, entweder nach Reduktion zum Thiol oder ohne weitere chemische Modifikation, als koordinierende Endgruppe verwendet werden kann (Abb. 11).<sup>71,72</sup> Abb. 11 zeigt beispielhaft die Synthese eines Polymers mittels RAFT, das anschließend zur Koordination einer Goldoberfläche verwendet wurde.<sup>72</sup>



**Abb. 11: Synthese von Poly(N-isopropylacrylamid) durch RAFT-Polymerisation mit anschließender Reduktion zur Koordination von Goldoberflächen<sup>72</sup>**

Darüber hinaus lassen sich auch geeignete Funktionalitäten mittels ATRP in eine Polymerkette einführen. So ist es möglich, einen Disulfid-haltigen ATRP Coinitiator zu verwenden, der nach Beginn der Polymerisationsreaktion in beide Richtungen wächst und die am Ende eine Disulfid-Funktionalität in der Kettenmitte trägt.<sup>73</sup> Außerdem können ATRP Initiatoren als Liganden für

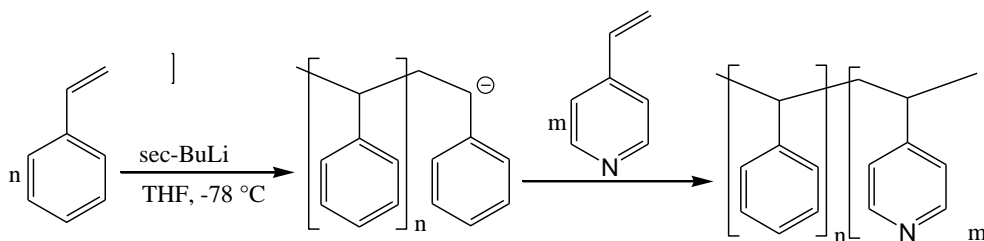
Goldnanopartikeloberflächen verwendet werden, so dass die Polymerketten von der Partikeloberfläche aus wachsen (Abb. 12).<sup>74,75</sup>



**Abb. 12: Polymerisation von 4-Vinylpyridin auf der Oberfläche eines Goldnanopartikels mittels ATRP<sup>75</sup>**

### Koordination durch Blockcopolymere (C)

Die Koordination durch Blockcopolymere stellt eine Mischform zwischen der Hauptketten- und der Endgruppenkoordination dar. Hierzu werden Blockcopolymere verwendet, die eine koordinierende Gruppe in einem Teil der Kette tragen. Ein typisches Beispiel hierfür ist Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridin) (Abb. 13).

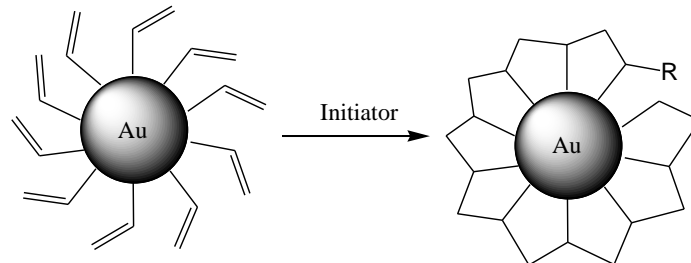


**Abb. 13: Allgemeine Synthese von Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridin) durch anionische Polymerisation**

Dieses ist synthetisch zugänglich durch anionische Polymerisation eines Blocks mit Styrol, gefolgt von einem Block 4-Vinylpyridin.<sup>76</sup> Während bei der Synthese von Goldnanopartikeln der 4-Vinylpyridin Block an die Goldoberfläche koordiniert, bildet der Styrolblock die äußere Hülle des Partikels. Auf Grund des Chelat-Effektes, der durch eine Vielzahl von Koordinationsstellen innerhalb einer Kette entsteht, ist für derartige Systeme eine höhere Stabilität zu erwarten als für reine Endgruppenkoordination.

## Oberflächenpolymerisation (D)

Eine weitere Methode zur Polymerstabilisierung von Goldnanopartikeln ist die Oberflächenpolymerisation. Dazu wird eine Ligandenmonoschicht einer polymerisierbaren Verbindung auf die Partikeloberfläche aufgebracht und im folgenden Schritt polymerisiert (Abb. 14).



**Abb. 14: Schematische Abbildung zur Synthese eines Polymer-geschützten Goldnanopartikels durch Oberflächenpolymerisation**

So entsteht ein Partikel, dessen Oberfläche durch eine oder mehrere Polymerketten geschützt ist. Im Ergebnis zeigt dieser Ansatz deutliche Ähnlichkeiten zur Hauptkettenstabilisation (A), jedoch besteht keine Gefahr der Bildung überstehender Kettenenden und von Schlaufenbildung. Im Gegensatz dazu kann es bei unvollständiger Polymerisation der Liganden zu Defektstellen auf der Partikeloberfläche kommen. Durch Quervernetzung der Polymerkette auf der Partikeloberfläche können stabile Hohlkapseln erzeugt werden.<sup>77,78</sup>

## 3.3 Anwendung polymergeschützter Goldnanopartikel

Die Anwendungsmöglichkeiten Polymer-geschützter Goldnanopartikel sind zahlreich. Ein Einsatzgebiet von polymergeschützten Nanopartikeln ist deren Beladung mit funktionellen Molekülen.<sup>79</sup> So können Metallnanopartikel als Trägersysteme für pharmazeutische Wirkstoffe eingesetzt werden.<sup>80,81</sup> So wurde die Verwendung Peptid-beladener Goldnanopartikel für intrazelluläre Anwendungen gezeigt.<sup>82</sup>

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Herstellung von Leuchtdioden (*light-emitting diode*, LED). Ein Beispiel hierfür sind Leuchtdioden aus Poly(9,9'-dioctylfluorene)- Goldnanopartikel Kompositmaterial mit guter Quanteneffizienz und hoher Stabilität gegenüber Luftsauerstoff.<sup>83</sup>

Zudem findet sich im Bereich der Sensorik ein interessantes Anwendungsgebiet. So wurde beispielsweise ein pH-Sensor aus Polyvinylpyridin-geschützten Goldnanopartikeln aufgebaut, dessen Wirkung darauf beruht, dass bei einem Wechsel des pH-Werts von pH 2 zu pH 5 die auf einem planaren Goldsubstrat fixierte Polymerhülle kontrahiert und so die Goldnanopartikel näher an das Substrat heranzieht.<sup>84</sup> Mittels Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie kann eine Änderung des Absorptionsspektrums detektiert werden, die somit Aufschluss über die Änderung des pH-Werts gibt.

### **3.4 Stöchiometrische Funktionalisierung von Goldnanopartikeln**

Der kontrollierte Aufbau größerer Strukturen aus Nanopartikeln erfordert Kontrolle über die exakte Stöchiometrie der Partikeloberfläche. Partikel, die eine definierte Anzahl funktioneller Gruppen tragen, können als künstliche Moleküle betrachtet werden und mit den Methoden der klassischen organischen Chemie verknüpft werden.<sup>85</sup> Daher ist es erstrebenswert, Kontrolle über die Zusammensetzung der Ligandenhülle und der damit verbundenen Anzahl der funktionellen Gruppen zu erlangen.

#### **Statistischer Ligandenaustausch**

Der einfachste Ansatz zur Kontrolle der Stöchiometrie ist der statistische Ligandenaustausch.<sup>86,87</sup> Dieser erfolgt durch Herstellung der Partikel mit einem Gemisch zweier unterschiedlich funktionalisierter Liganden, die während der Partikelsynthese dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Einbau der Liganden in die Partikelhülle statistisch erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit einer mehrfachen Funktionalisierung kann dabei leicht reduziert werden, indem der Ligandenaustausch an einer Phasengrenze geschieht (Abb. 15). Befinden sich die Partikel in einer Phase und die funktionalisierten Liganden in einer angrenzenden Phase, so ist durch den geringen Kontakt der Partikel zum Austauschliganden die Wahrscheinlichkeit des Mehrfach austausches von Liganden geringer als bei einer homogenen Verteilung der beiden Komponenten.

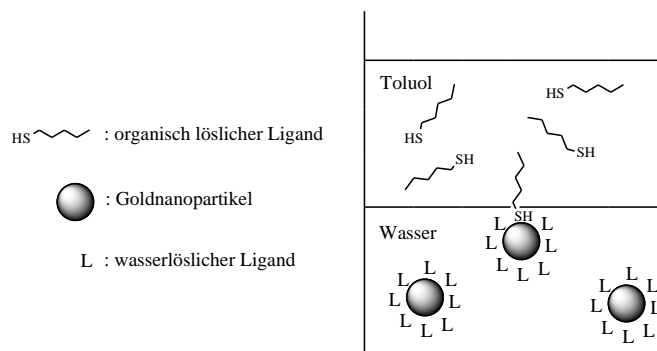


Abb. 15: Statistischer Ligandenaustausch an der Phasengrenze<sup>86</sup>

## Festphasensynthese

Eine alternative Herangehensweise ist die Festphasensynthese zur stöchiometrischen Monofunktionalisierung. Hierbei findet der Ligandenaustausch ebenfalls an einer Phasengrenze statt, jedoch in diesem Fall an einer Grenzfläche von flüssiger und fester Phase (Abb. 16). Dazu wird eine feste Oberfläche mit funktionellen Gruppen in geringer Packungsdichte beladen. Goldnanopartikel werden mit diesen funktionellen Gruppen zur Reaktion gebracht. Auf Grund der geringen Beladungsdichte der Oberfläche wird davon ausgegangen, dass jeder Partikel nur mit einer funktionellen Gruppe in Kontakt kommt. Bei der anschließenden Abspaltung des Partikels von der Oberfläche wird die funktionelle Gruppe von der Oberfläche der festen Phase „mitgenommen“ und befindet sich auf der Goldpartikeloberfläche.

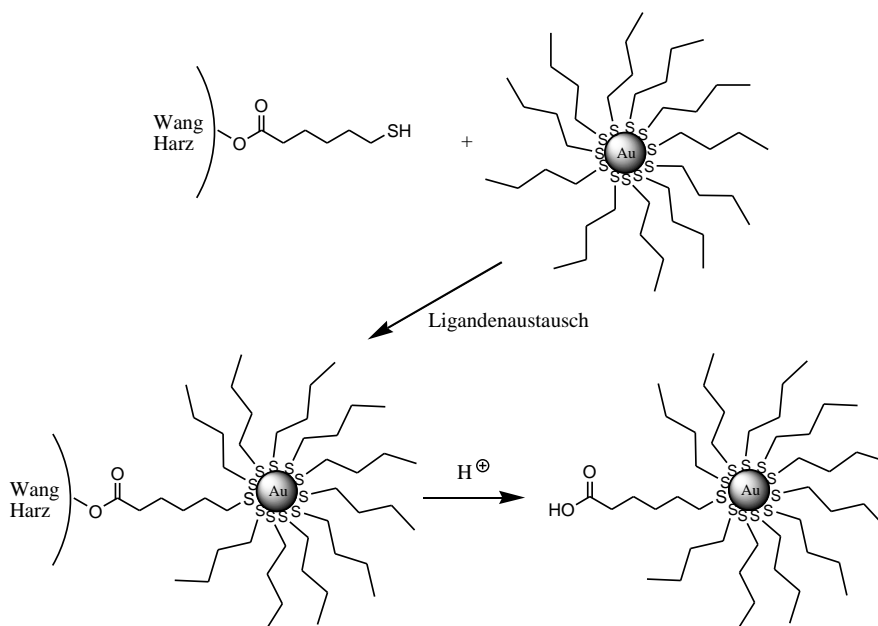


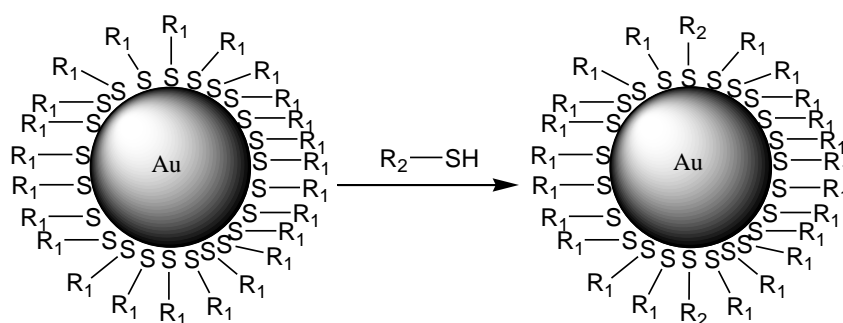
Abb. 16: Schematische Darstellung der stöchiometrischen Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln durch einen Festphasen-basierten Syntheseansatz<sup>88</sup>



Sung et al. demonstrierten die Monofunktionalisierung mit L-Lysin durch Fmoc Festphasensynthese.<sup>89</sup> Dazu wurden die Partikel an einen Lysin-funktionalisierten Wang-Harz Partikel angebunden und anschließend wieder abgespalten, so dass das Lysin am Goldpartikel haften blieb. Ähnliche Funktionalisierungsreaktionen wurden von Qun Huo<sup>87,88</sup> beschrieben, in denen als feste Phase ebenfalls Wang Harze oder Silicapartikel verwendet wurden. In einem Ansatz vom Levy et al. wurde als feste Phase eine Chromatographiesäule verwendet.<sup>90</sup>

### Ligandenaustausch an Polkappen

Eine weiterentwickelte und präzisere Variante der gezielten Funktionalisierung besteht im Ligandenaustausch an den Polkappen eines Partikels. Dieser basiert auf den unterschiedlichen Oberflächenenergien an verschiedenen Stellen der Ligandenhülle. Die Oberflächenenergie weist an den Polkappen der Partikel ein Maximum auf, d. h. an dieser Stelle ist die Desorption eines Liganden am wahrscheinlichsten. Durch Wahl von Liganden geeigneter Bindungsenergien kann so gezielt ein Austausch an zwei gegenüberliegenden Positionen der Partikeloberfläche stattfinden, wodurch eine gezielte Difunktionalisierung der Partikel möglich ist (Abb. 17).



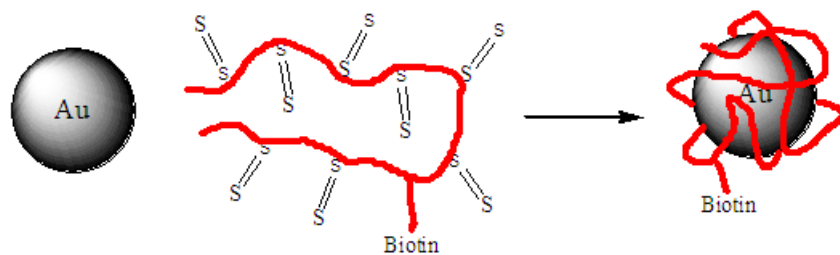
**Abb. 17: Schematische Darstellung des Ligandenaustauschs an den Polkappen eines Goldnanopartikels**

Diese Methode wurde erstmals von DeVries et al. publiziert und zur Synthese linear kondensierter Goldnanopartikel-Polyamidketten verwendet.<sup>30</sup> Eine auf dem gleichen Prinzip basierende Arbeit wurde von Plattner et al. präsentiert.<sup>91</sup> Dabei wurden nach vorangegangenem Ligandenaustausch an den Polkappen je zwei Partikel durch RAFT-Reagenzien verbunden. Im Folgenden wurde eine Polymethylmethacrylat Kette zwischen die Partikel polymerisiert.

### Einzelkettenansatz

Im Einzelkettenansatz wird die stöchiometrische Monofunktionalisierung erzeugt, indem eine einzelne Polymerkette um die Oberfläche eines Partikels „gewickelt“ wird. Die einzelne funktionelle

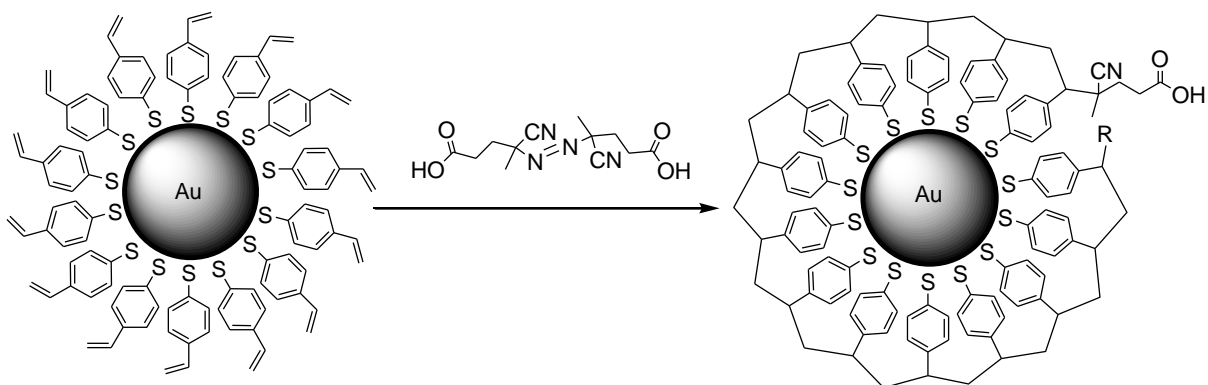
Gruppe ist dabei an die Polymerkette angebunden. Durch koordinierende Gruppen in der Hauptkette des Polymers wird der Partikel stabilisiert. Im Idealfall wird dabei ein Partikel nur von einer einzelnen Kette koordiniert. Dieser Ansatz wurde von Wilson et al. zur stöchiometrischen Funktionalisierung von Goldnanopartikeln mit Biotin verwendet, welches an ein mit 3-(2-Pyridyldithio)propionsäure-N-hydroxysuccinimidester modifiziertes Aminodextran-Polymer angebunden war.<sup>92</sup> Durch Ligandenaustausch wurde dieses Polymer auf der Oberfläche bereits bestehender Goldnanopartikel fixiert (Abb. 18).



**Abb. 18:** Schematische Darstellung des Einzelkettenansatzes von Wilson et al. zur stöchiometrischen Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln mit Biotin<sup>92</sup>

## Oberflächenpolymerisation

Die Oberflächenpolymerisation eines Goldnanopartikels wurde erstmals von Krüger et al. publiziert und beruht auf der Insertion einer Initiatorgruppe als funktionelle Gruppe in die Partikeloberfläche (Abb. 19).<sup>15</sup>



**Abb. 19:** Monofunktionalisierung eines Goldnanopartikels durch Oberflächenpolymerisation nach Krüger et al.<sup>15</sup>

Dazu wurde ein vinyl-funktionalisierter Goldnanopartikel im Brust-Schiffrin-Verfahren synthetisiert, der im Folgeschritt mittels carboxyl-funktionalisiertem Azoinitiator an der Oberfläche polymerisiert wurde. Da die thermische Initiatorsplaltung deutlich langsamer verläuft als die Polymerisation der

Liganden auf der Partikeloberfläche, ist stets nur eine sehr geringe Radikalkonzentration vorhanden, so dass im Idealfall jeder Partikel nur von einem Initiatorradikal angegriffen und polymerisiert wird. Die Carboxylgruppe des Initiators bildet dabei die funktionelle Gruppe auf der Partikeloberfläche. Durch Wahl der Initiatorendgruppe kann so eine breite Auswahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen eingeführt werden, die in Folgeschritten weiter umgesetzt werden können. So wurde die Methode beispielsweise zur stöchiometrischen Funktionalisierung von Goldnanopartikeln mit Methylcumarin eingesetzt.<sup>93</sup>

### **Trennung nach Funktionalisierungsgrad**

Neben Syntheseverfahren zur gezielten Herstellung von Partikeln mit einer definierten Anzahl funktioneller Gruppen existieren zudem Methoden zur Aufreinigung von Partikelgemischen unterschiedlicher Funktionalisierungsgrade. Neben Ultrazentrifugation basieren diese vor allem auf Gelelektrophorese als Trennmethode. So wurde von Parak et al. eine Methode zur elektrophoretischen Trennung von Polymer-stabilisierten Goldnanopartikeln in Abhängigkeit der Kettenanzahl publiziert.<sup>94</sup> Ähnliche Arbeiten beschäftigen sich mit DNA-beladenen Goldnanopartikeln, die nach der Anzahl der auf der Partikeloberfläche gebundenen DNA-Stränge separiert werden konnten.<sup>95</sup> Außerdem konnte die Trennung einzelner Goldnanopartikel von DNA-verbrückten Goldnanopartikeldimeren gezeigt werden.<sup>95-97</sup> Chen et al. gelang es, durch Zentrifugieren einzelne Goldnanopartikel von Dimeren und Trimeren zu trennen.<sup>98</sup> Feldheim et al. konnte die Trennung kleiner Goldnanopartikelaggregate nach Anzahl der Partikel durch Zentrifugieren und durch Größenausschlusschromatographie zeigen.<sup>99</sup>

## 4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Synthese und Charakterisierung Polymer-stabilsierter Goldnanopartikel gezeigt. Die Polymere wurden dabei nach unterschiedlichen Konzepten auf der Oberfläche der Goldnanopartikel fixiert. Die Koordination erfolgte sowohl über die Polymerendgruppe, als auch über funktionelle Gruppen der Polymerhauptkette. Die Hauptkettenkoordination wurde sowohl durch kommerziell erhältliche Polymere realisiert, als auch durch Polymerisation kleiner Liganden auf der Partikeloberfläche.

Im Fall der Endgruppenkoordination wurden maßgeschneiderte Monomere verwendet, an die der Naturstoff Menthol angebunden war. Diese wurden mittels ATRP mit einem Disulfid-haltigen Coinitiator kontrolliert polymerisiert, so dass ein Polymerhauptketten-gebundener Naturstoff mit Disulfidbrücke in der Kettenmitte entstand. Durch anschließende Zugabe von Tetrachlorgoldsäure wurden durch Zutropfen eines Reduktionsmittels Goldnanopartikel erzeugt, die durch die schwefelhaltige Funktionalität der Polymerkette koordiniert wurden. Dabei konnte nicht abschließend geklärt werden, ob *in situ* eine reduktive Spaltung der Disulfidbrücke stattfand, was zur Bildung von Thiolen geführt hätte, oder ob das Disulfid erhalten blieb und als solches die Goldoberfläche koordiniert. Die Charakterisierung der Nanopartikel mittels GPC deutet darauf hin, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen freiem und Partikel-gebundenem Polymer vorliegt.

Die Schützung von Goldnanopartikeln durch Polymerhauptkettenkoordination wurde zuerst an einem einfachen Beispiel durchgeführt. Hierzu wurden Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel im wässrigen System hergestellt und durch Zugabe von PVA gegen Aggregation beim Verdampfen des Lösungsmittels geschützt. Die so hergestellte hochkonzentrierte Goldnanopartikeldispersion mit ca. 50 wt % Gold wurde zum Elektrospinnen verwendet. Die dabei erhaltene PVA-Fasern mit hohem Goldgehalt konnten durch thermisches Entfernen der Polymermatrix in Goldnanodrähte überführt werden. Analytik mittels TEM und HIM zeigte kontinuierliche, kristalline Drähte mit einem Durchmesser im Bereich von 30 – 200 nm, deren elektrische Leitfähigkeit an einigen Defektstellen unterbrochen war.

Der weiter entwickelte Ansatz zur Schützung der Partikel durch Koordination der Polymerhauptkette wurde durch Polymerisation von Vinyliganden auf der Oberfläche der Goldnanopartikel durchgeführt. Dabei wurden zunächst im Brust-Schiffrin-Verfahren Goldnanopartikel mit 4-Mercaptostyrol als Ligand synthetisiert. Im Folgeschritt wurden diese Liganden durch freie radikalische Oberflächenpolymerisation zu einer Kette verbunden. Unter der Annahme, dass die Oberflächenpolymerisation sehr viel schneller abläuft als die Spaltung des Azoinitiators, wurde davon ausgegangen, dass jeder Partikel nur von einem Radikal polymerisiert wurde und somit nur eine

funktionelle Gruppe als Endgruppe des Initiators trägt. So wurde ein künstliches Molekül mit definierter stöchiometrischer Funktionalität hergestellt, das als Baustein zum Aufbau komplexerer Strukturen verwendet werden konnte.

Zum einen wurde für die Oberflächenpolymerisation ein Makroinitiator mit Methylcumarin-Endgruppe verwendet, so dass ein künstliches Molekül aus einem Goldnanopartikel mit exakt einer Methylcumaringruppe aufgebaut werden konnte, die durch einen Polymerspacer mit dem Partikel verbunden ist. Die Anbindung des Methylcumarins an den Partikel und die Reinheit des Materials wurden mittels GPC mit Dioden-Array-Detektor gezeigt.

Ferner wurde ein künstliches Molekül aufgebaut, welches als einzige funktionelle Gruppe eine Vinylfunktionalität trägt und so als Makromonomer verwendet werden konnte. Daraus wurde durch Copolymerisation mit MMA ein neuartiges Goldpartikel-Polymer-Hybridmaterial hergestellt. Der Nachweis für die Einbindung der Goldpartikel-Monomere in die Polymerkette aus PMMA erfolgte mittels GPC. Das resultierende Elugramm wies deutliche Unterschiede zum Elugramm des korrespondierenden Blends auf. Im AFM waren Partikel und Polymerketten deutlich zu erkennen.

## Summary

In this dissertation, the synthesis and characterization of polymer-stabilized gold nanoparticles is presented. The protection of gold nanoparticles with polymers was realized both by coordination of the gold surface by a functional end group of the polymer and by coordination of the polymer main chain, which was either realized by commercially available polymers or the polymers were prepared on the particle surface by polymerization of small ligands.

In case of coordination by a functional end group, a tailored monomer was used, which was coupled with the natural product L-menthol. This monomer was polymerized by ATRP with a disulfide-containing co-initiator, yielding a polymer with a natural product bound to the main chain and a disulfide bridge in the middle of the molecule. Gold nanoparticles were prepared by addition of gold acid followed by dropwise addition of a reduction agent. The polymer was linked to the gold surface via its sulfur-containing group. It was not possible to determine whether the disulfide bridge underwent an *in situ* cleavage to form the corresponding thiol or if the disulfide remained intact and coordinated to the gold surface in its original form. Characterization of the as-prepared nanoparticles by GPC indicated a dynamic equilibrium between free and particle-bound polymer.

Protection of gold nanoparticles by coordination with a polymer main chain was started with a simple example. Citrate-stabilized gold nanoparticles were prepared in an aqueous system and prevented against aggregation during removal of the solvent by addition of PVA. The highly concentrated gold nanoparticle dispersion containing about 50 wt % gold was used for electrospinning. The as-prepared fibers with high gold contents could be transferred to gold nanowires by thermal degradation of the matrix polymer. Characterization by TEM and HIM showed continuous, crystalline wires comprising a diameter range from about 30 – 200 nm. The electrical conductivity was interrupted by some defects.

Another approach for protection of gold nanoparticles by coordination of the polymer main chain was carried out by polymerization of vinyl ligands on the particle surface. In the first step, gold nanoparticles were prepared by Brust-Schiffrin method, using 4-mercaptostyrene as a ligand. In the following, the ligands were polymerized by free radical surface polymerization. Providing that the radical polymerization proceeds much faster than the cleavage of the azo-initiator, it was assumed that each particle was polymerized by only one radical, which means that each particle contains only a single functional group from the initiator end group. Hence, an artificial molecule with a defined stoichiometry was prepared, which can be used as a building block for more complex structures.

As one project, the surface polymerization was carried out using a macroinitiator containing a methyl coumarin end group, building an artificial molecule from a gold nanoparticle with exactly one single

methyl coumarin functionality, which is connected via a polymer spacer. Connection of methyl coumarin to the particle and purity of the compound was proved by GPC analysis applying a diode array detector.

In a second project, an artificial molecule with a single vinyl group was synthesized and thus could be used as macro monomer. It was copolymerized with MMA to yield a novel nanoparticle-polymer-hybrid material. Proof of gold nanoparticle being connected to the polymer chain was given by GPC. The resulting elugram of the copolymer displayed significant differences to the elugram of the corresponding blend. AFM clearly showed structures nanoparticles and polymer strands.

## 5. Kumulativer Teil der Dissertation

### 5.1 Beladung von Goldnanopartikeln mit Polymer-gebundenem Menthol

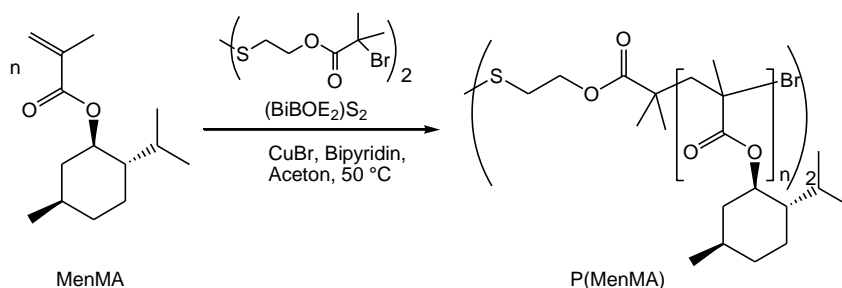
Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in:

Katharina Gries, Kathrin Bubel, Malte Wohlfahrt, Seema Agarwal, Ulrich Koert, Andreas Greiner, „Preparation of Gold Nanoparticle-Poly(L-menthyl methacrylate) Conjugates”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2011**, 212, 23, 2551 – 2557.

#### 5.1.1 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wird eine Synthese zur Darstellung Naturstoff-beladener Goldnanopartikel vorgestellt, bei der ein Naturstoff-modifiziertes Monomer mittels ATRP polymerisiert und zur Stabilisierung der Goldnanopartikel verwendet wird. Die Methode ermöglicht die Beladung von Goldnanopartikeln mit Naturstoffen in hohen Konzentrationen, da der Naturstoff Polymerhauptketten-gebunden ist und die maximale Beladung nicht durch die Anzahl der freien Koordinationsstellen auf der Partikeloberfläche begrenzt ist.

Als Modellverbindung wurde L-Menthol verwendet, das durch Veresterung an Methacrylsäure angebunden wurde. Das daraus resultierende Monomer L-Menthylmethacrylat (MenMA) wurde durch ATRP mit dem Disulfid-haltigen Coinitiator Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl]disulfid ((BiBOE<sub>2</sub>)S<sub>2</sub>) polymerisiert (Abb. 20).

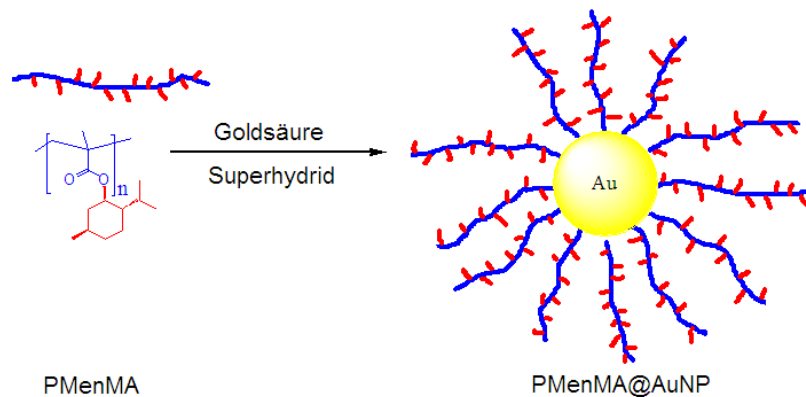


**Abb. 20: Polymerisation von MenMA mittels ATRP**

Die Synthese der Goldnanopartikel (PMenMA@AuNP) erfolgte durch *in-situ* Reduktion von Tetrachlorgoldsäure in Gegenwart des Disulfid-haltigen Polymers mit Superhydrid, wobei die Koordination an die Goldpartikeloberfläche über die schwefelhaltige Gruppe des Polymers erfolgte

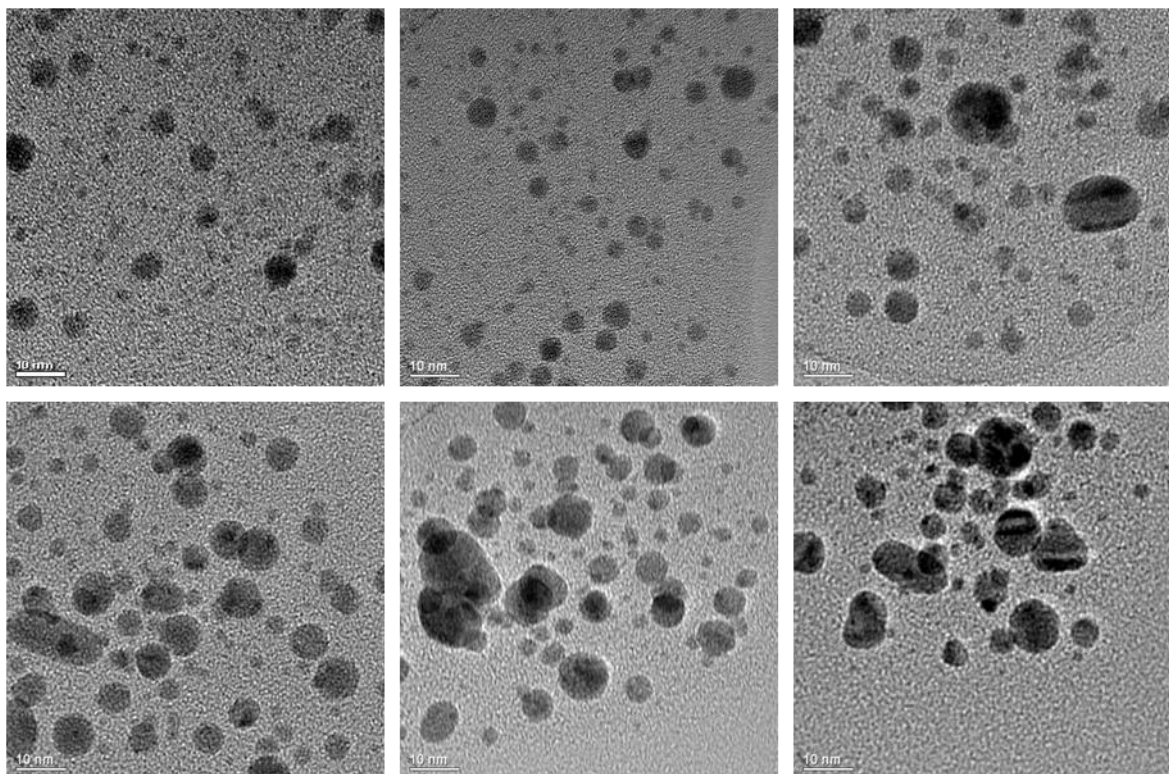


(Abb. 21). Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die Koordination unmittelbar durch die Disulfid-Brücke erfolgte, oder ob es während des Reduktionsprozesses zur Spaltung des Disulfids in korrespondierende Thiole kam, die im Anschluss an die Goldoberfläche koordinieren.



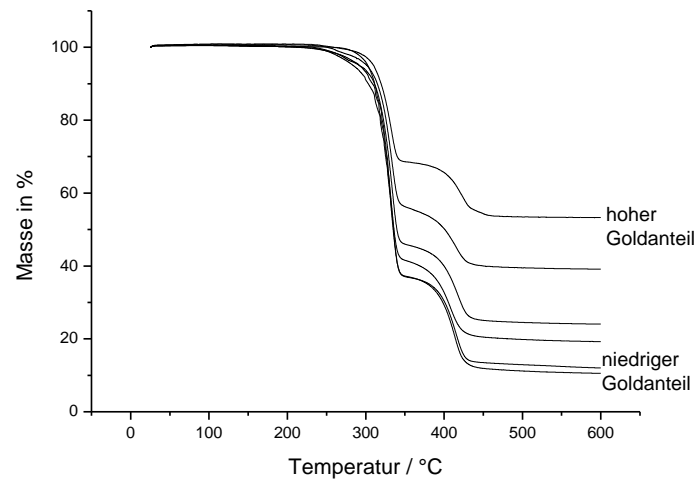
**Abb. 21: Synthese von PMenMA@AuNP**

Im TEM war deutlich erkennbar, dass es zur Bildung von Goldnanopartikeln gekommen war. Die mittlere Partikelgröße sowie die Partikelgrößenverteilung war abhängig vom eingesetzten Verhältnis von Goldsäure zu Polymer und stieg mit zunehmendem Goldanteil an (Abb. 22).



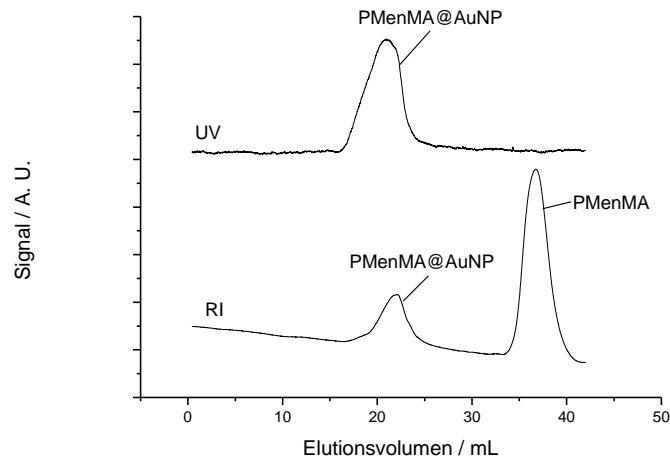
**Abb. 22: TEM-Bilder von PMenMA@AuNP; steigender Goldgehalt von oben links (2 wt %) nach unten rechts (42 wt %)**

Der Goldanteil der einzelnen Proben wurde mittels TGA bestimmt. Es wurde eine Messkurve mit zwei Abbaustufen gemessen. Bei der ersten Abbaustufe handelt es sich um den Menthol-Anteil, die zweite Stufe wird durch den Abbau des Polymerrückgrades verursacht. Der Goldgehalt ergibt sich aus dem Restascheanteil (Abb. 23).



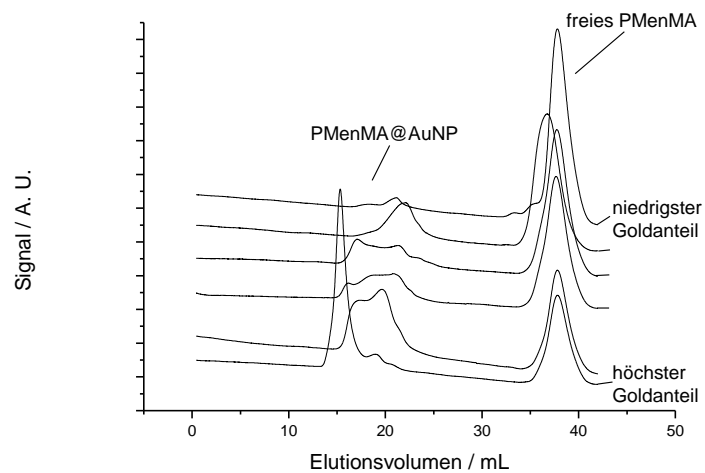
**Abb. 23: TGA-Abbaukurven von PMenMA@AuNP mit unterschiedlich hohen Goldanteilen**

Durch Charakterisierung mittels GPC konnte der Nachweis erbracht werden, dass das Polymer tatsächlich an den Goldpartikeln gebunden ist. Während das Polymer den Refraktionsindex (RI) des Eluenten im Verlauf der Messung ändert, führt die Anwesenheit von Goldnanopartikeln zu einer starken Absorption im UV-Vis Spektrum. Das Polymer zeigt hingegen bei der beobachteten Wellenlänge von 400 nm keine Absorption und die Goldpartikel haben keinen signifikanten Einfluss auf den Refraktionsindex. Durch die parallele Messung des Refraktionsindex und der UV-Absorption war deutlich zu erkennen, dass Goldnanopartikel-gebundenes Polymer neben freiem Polymer im Gemisch vorlag (Abb. 24).



**Abb. 24: GPC-Messung von PMenMA@AuNP**

Es war zu beobachten, dass unabhängig vom Verhältnis von eingesetztem Polymer zu Goldsäure stets freies Polymer in den Proben vorhanden war. Dies deutet auf ein dynamisches Gleichgewicht hin, welches dazu führt, dass immer ein Teil des Polymers von der Partikeloberfläche desorbiert (Abb. 25).



**Abb. 25: RI-Detektorsignal der GPC-Messung von PMenMA@AuNP mit unterschiedlich hohem Goldanteil**

Diese Vermutung konnte durch eine konzentrationsabhängige GPC-Messung bestätigt werden. Dabei war zu beobachten, dass der Anteil des ungebundenen Polymers umso stärker zunahm, je geringer die Probenlösung konzentriert war.

### **5.1.2 Darstellung der Eigenleistung**

Alle präsentierten Arbeiten zur Polymerisation der Monomere sowie zur Darstellung der Goldnanopartikel wurden von mir durchgeführt. Dies beinhaltet ebenfalls die Analytik der dabei gebildeten Reaktionsprodukte mit Ausnahme der technischen Durchführung der GPC-Messungen, welche von Kathrin Bubel übernommen wurden, sowie der Aufnahme der Raman-Spektren, welche von Dr. Istemi Kuzu übernommen wurde. Die Synthese und Charakterisierung des Monomers und des ATRP-Coinitiators wurden von Dr. Malte Wohlfahrt durchgeführt. Prof. Dr. Greiner, Prof. Dr. Agarwal und Prof. Dr. Koert haben als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeit durchgeführt. Desweiteren wurden von Prof. Dr. Greiner Teile der schriftlichen Ausarbeitung übernommen.

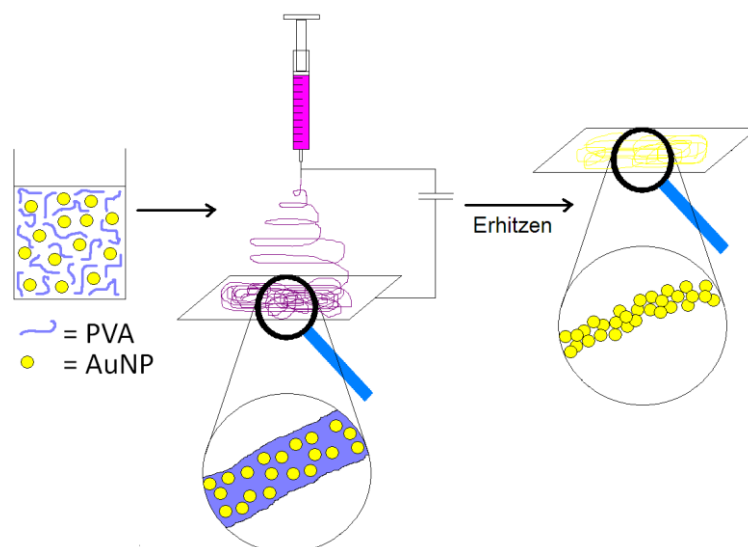
## 5.2 Herstellung von Goldnanodrähten durch Elektrosponnen Goldnanopartikel-reicher Dispersionen

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht:

Katharina Gries, Henning Vieker, Armin Götzhäuser, Seema Agarwal, Andreas Greiner, „Preparation of continuous Gold Nanowires via Electrospinning of high concentration aqueous Dispersions of Gold Nanoparticles”, *Small* **2011**, *in press*.

### 5.2.1 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden Goldnanodrähte mit einem Durchmesser im Bereich von ca. 30 – 200 nm durch Elektrosponnen von Goldnanopartikeldispersionen in PVA hergestellt. Dazu wurden PVA-Fasern mit einem Goldgehalt von ca. 50 wt % hergestellt und anschließend durch thermische Behandlung durch Versintern der Partikel in Drähte überführt (Abb. 26).



**Abb. 26:** Schematische Darstellung der Goldnanodrahtherstellung durch Elektrosponnen einer Goldnanopartikel-haltigen PVA Lösung und anschließender Entfernung des Matrixpolymers

Die Herstellung von Metallnanodrähten durch Elektrosponnen wurde in der Vergangenheit bereits durch Verwendung hoch konzentrierter Metallsalzlösungen im Gemisch mit einem Matrixpolymer durchgeführt. Die hier vorgestellte Methode bietet mehrere Vorteile gegenüber der Metallsalzmethode:

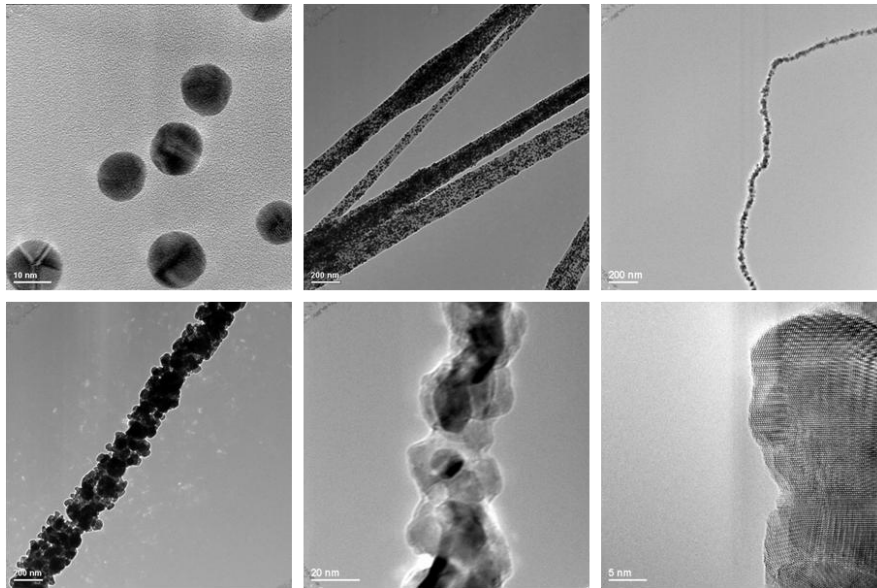
- Die Gefahr elektrischer Spannungsüberschläge während des Elektrospinnvorgangs wird minimiert, da die elektrische Leitfähigkeit der Nanopartikeldispersion geringer ist als die einer Salzlösung.
- Es kommen keine korrosiven Metallsalze zum Einsatz, die Schäden an der Elektrospinnapparatur verursachen können.
- Es ist keine Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre bei hohem Druck notwendig um ein Metallsalz in das elementare Metall zu überführen.

Zur Synthese der Goldnanopartikel wurde im ersten Schritt Goldsäure mit Trinatriumcitrat durch Reduktion im wässrigen System hergestellt und nach Abschluss der Partikelbildung mit einer PVA-Lösung versetzt. Durch Erhitzen wurde die resultierende Dispersion aufkonzentriert und mittels Dialyse von überschüssigem Trinatriumcitrat gereinigt. Zur Vermeidung irreversibler Aggregation beim Aufkonzentrieren der Dispersion und während der Dialyse war es notwendig, die Partikel mit PVA zu schützen, da die Citratliganden keine ausreichende Stabilisierung der Partikel ermöglichen.

Durch dynamische Lichtstreuung (DLS) wurden die Partikelgrößen der einzelnen Synthesestufen gemessen. Wie zu erwarten, stieg der mittlere Partikeldurchmesser nach Zugabe von PVA von  $11.2 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$  auf  $13.9 \text{ nm} \pm 3.8 \text{ nm}$  an, da der hydrodynamische Radius der Partikel durch Adsorption des Polymers auf der Goldpartikeloberfläche zunahm. Das Zeta-Potential der Dispersion wurde durch PVA-Zugabe weniger negativ.

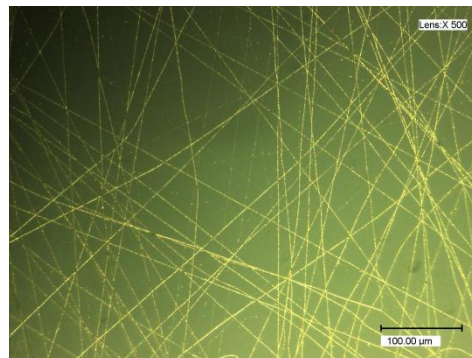
Nach Abschluss der Dialyse wurde die Dispersion zur Reduktion der Oberflächenspannung mit dem Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) versetzt und in geeigneter Konzentration zum Elektrospinnen verwendet. Als Substrate kamen Glas, Aluminium und TEM-Netze aus Kupfer und Gold zum Einsatz.

Zur Herstellung der Nanodrähte wurden die Fasern auf dem Substrat im elektrischen Röhrenofen bei  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  getempert und anschließend bis auf  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt, so dass thermische Zersetzung der PVA-Matrix eintrat und die Goldnanopartikel weit unterhalb des Schmelzpunkts von makroskopischem Gold zu kontinuierlichen Drähten versinterten. Die Analytik der einzelnen Synthesestufen wurde mittels TEM durchgeführt (Abb. 27).



**Abb. 27: TEM-Aufnahmen von Citrat-stabilisierten Goldnanopartikel (oben links), PVA-AuNP Kompositfasern (oben Mitte), Golddrähte nach dem Erhitzen (oben rechts, untere Reihe), hochaufgelöste Kristallstruktur eines Drahtes (unten rechts)**

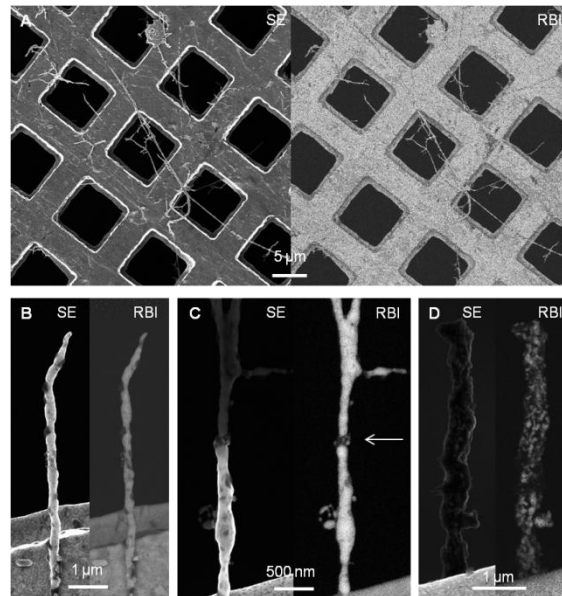
Im optischen digitalen Mikroskop waren deutlich kontinuierliche Drähte mit nahezu linearer Morphologie zu erkennen (Abb. 28).



**Abb. 28: Goldnanodrähte auf einem Glasobjektträger im optischen digitalen Mikroskop nach thermischer Behandlung bei 500 °C**

Mittels Helium-Ionen-Mikroskopie (HIM) wurden die Drähte sowohl hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit, als auch ihrer chemischen Zusammensetzung nach charakterisiert. Bei dieser Charakterisierungsmethode findet gleichzeitig die Messung der Sekundärelektronen (SE) und der Rutherford-Rückstreuung (RRS) statt. Im SE-Modus wird der Kontrast durch die Topologie der Probe bestimmt, weil mehr Elektronen bei hohen Einfallswinkeln herausgeschleudert werden. Zudem werden Elektronen in Materialien mit hohen elektrischen Potentialen am Austritt gehindert, was ebenfalls zu einer Kontrasterhöhung führt. Daher ist es möglich, elektrisch leitfähige von nicht

leitfähigen Materialien zu unterscheiden. Wie in Abb. 29 B zu erkennen, liegt ein leitfähiger Draht vor. In Bild C ist die Leitfähigkeit unterbrochen und in Bild D ist das Material nicht leitfähig.



**Abb. 29:** HIM-Bilder von Goldnanodrähten im SE- und RRS-Modus. Übersichtsaufnahme von Golddrähten auf einem TEM-Netz (A), Elektrisch leitfähiger Draht (B), Abbruch der Leitfähigkeit durch eine Defektstelle aus leichten Atomen (C) und nicht leitfähiger Draht, der nur bis 300 °C erhitzt wurde.

Im RRS-Modus ist es möglich, verschiedene Atomsorten voneinander zu unterscheiden. Die Rückstreurrate nimmt mit der Ordnungszahl zu, so dass schwere Atome im HIM einen höheren Kontrast verursachen und heller erscheinen als leichte Atome. Bei den kontrastreichen Flächen der HIM Bilder handelt es sich somit um Gold, die wenig kontrastreichen, dunklen Stellen deuten auf Verunreinigungen mit leichten Elementen hin, z. B. mit Kohlenstoff oder Natrium aus dem Tensid (Abb. 29). Diese Ergebnisse stehen im weichen von zu den Ergebnissen der weniger sensitiven EDX Messung ab, die nach dem Erhitzen keine Kohlenstoffsignale mehr gezeigt hat.

### 5.2.2 Darstellung der Eigenleistung

Alle Arbeiten zur Herstellung der Goldnanodrähte wurden von mir durchgeführt. Die Charakterisierung mittels Helium-Ionen-Mikroskopie wurde von Henning Vieker übernommen, EDX Messungen wurden von Michael Hellwig durchgeführt. Dr. Klaus Harms hat technische Unterstützung bei der Aufnahme der Röntgendiffraktogramme geleistet. Die übrige Analytik wurde von mir durchgeführt. Prof. Dr. Greiner, Prof. Dr. Agarwal und Prof. Dr. Götzhäuser haben in beratender Funktion die Betreuung der Arbeiten übernommen. Desweiteren wurden von Prof. Dr. Greiner Teile der schriftlichen Ausarbeitung übernommen.



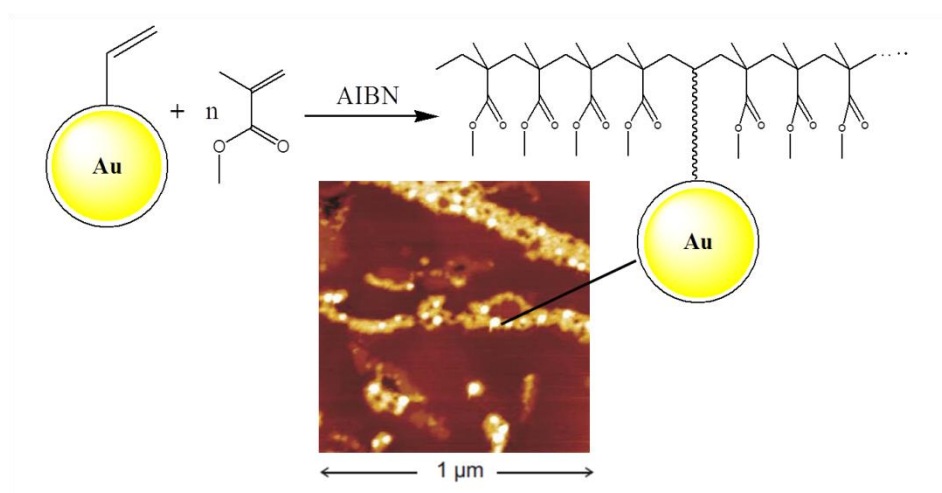
## 5.3 Vinyl-funktionalisierte Goldnanopartikel als künstliche Moleküle zur Copolymerisation mit Methylmethacrylat

Der Inhalt dieses Kapitels wurde zur Veröffentlichung eingereicht:

Katharina Gries, Mira El Helou, Gregor Witte, Andreas Greiner, "Vinyl-functionalized gold nanoparticles as artificial monomers for the free radical copolymerization with methyl methacrylate", *eingereicht*.

### 5.3.1 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wird die Copolymerisation stöchiometrisch vinyl-funktionalisierter Goldnanopartikel mit Methylmethacrylat (MMA) vorgestellt (Abb. 30).

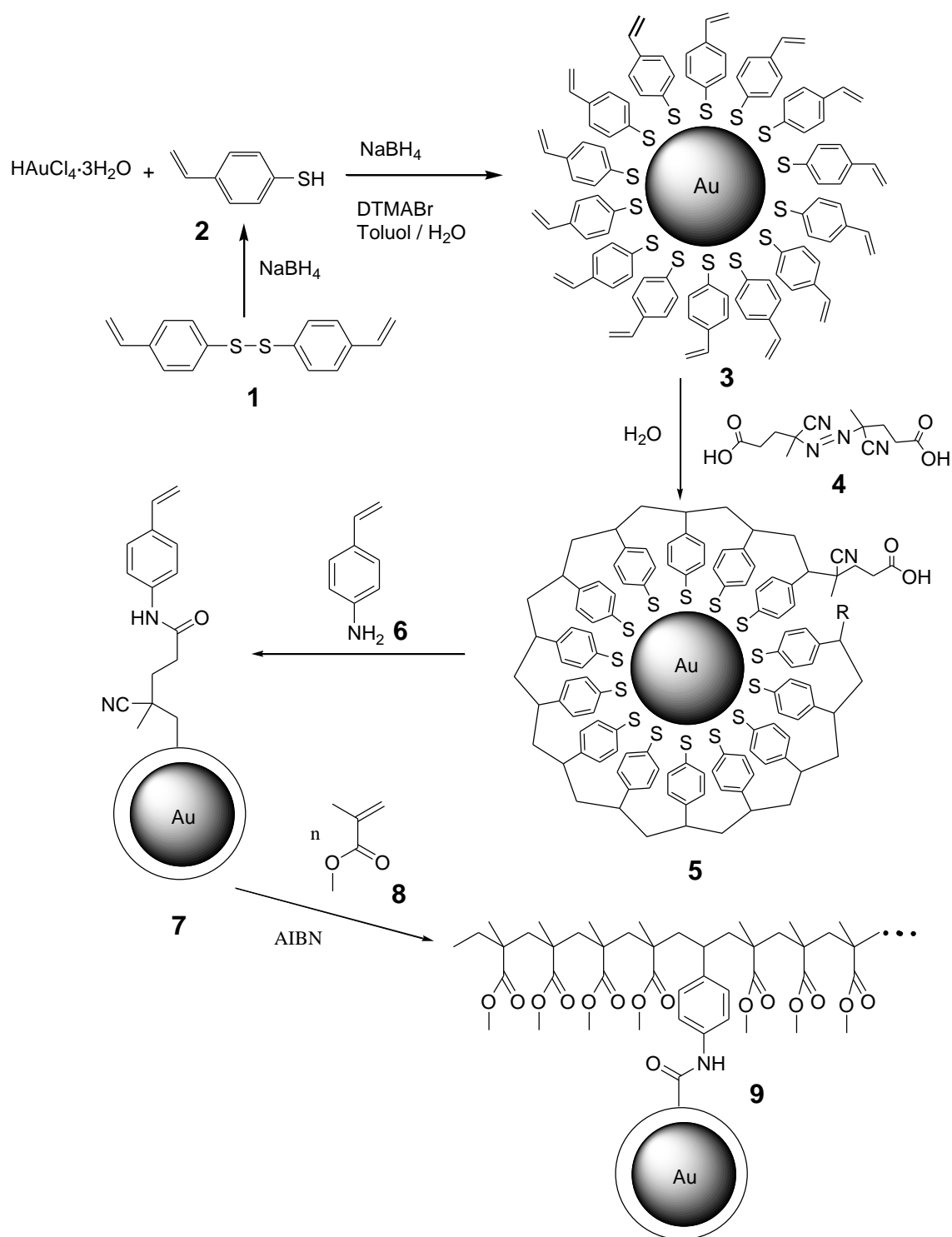


**Abb. 30:** Schematische Darstellung der Synthese eines Goldnanopartikel-MMA-Copolymers mit einem AFM Bild der Probe

Hierzu wurden stöchiometrisch monofunktionalisierte Goldnanopartikel mittels Oberflächenpolymerisation nach der Methode von Krüger et al. synthetisiert (Abb. 31).<sup>15</sup> Die Goldpartikelsynthese erfolgte durch Reduktion von Tetrachlorgoldsäure in Anwesenheit des Thiolliganden (2), welcher *in situ* durch reduktive Spaltung von (1) gebildet wurde. Nach der Brust-Schiffrin-Methode wurden im 2-Phasensystem Goldnanopartikel (3) mit Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTMABr) als Phasentransferkatalysator gebildet, die in der wässrigen Phase angereichert wurden. Überschüssiger Ligand (2) wurde nach Abschluss der Reaktion mit der organischen Phase abgetrennt. Im folgenden Schritt wurde die Oberfläche des Goldnanopartikels (3) mit einem carboxyl-funktionalisierten Azoinitiator (4) durch freie radikalische Polymerisation im

wässrigen System polymerisiert. Da die Oberflächenpolymerisation deutlich schneller abläuft als der Zerfall des Azoinitiators, liegt nur eine sehr geringe Konzentration freier Radikale im System vor und es kann davon ausgegangen werden, dass jeder Partikel nur von einem Initiatorfragment angegriffen wird. Da sich während der Polymerisation die Polarität der Oberfläche ändert, kommt es zur Agglomeration der Partikel, so dass diese auch im Fall einer unvollständigen Polymerisation vor weiteren Angriffen durch Initiatorradikale geschützt sind. Daher kann auch im Fall einer unvollständig verlaufenen Oberflächenpolymerisation ein teilpolymerisierter Partikel von keinem weiteren Initiatorradikal mehr angegriffen werden, so dass im Idealfall nur eine Initiatorendgruppe pro Partikel vorhanden ist. Diese Endgruppe bildet die funktionelle Gruppe des Partikels (5), die im Folgenden für weitere Reaktionen eingesetzt wird. Auf Grund der stöchiometrischen Anzahl funktioneller Gruppen auf der Partikeloberfläche kann der Partikel als künstliches Molekül betrachtet werden.

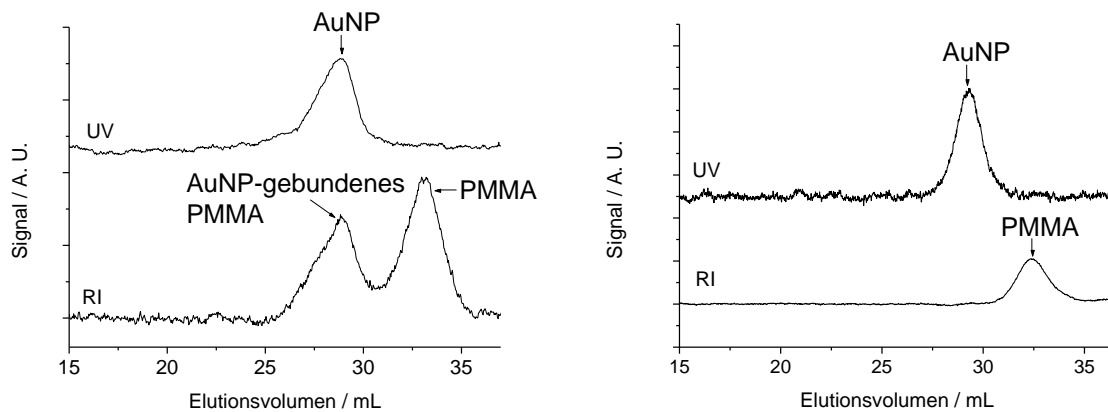
Durch Funktionalisierung der Carboxylgruppe an (5) durch 4-Vinylanilin (6) mittels Amidbindung wurde ein vinyl-funktionalisierter Partikel (7) erhalten, der als Comonomer zur Polymerisation mit Methylmethacrylat (MMA) (8) eingesetzt wird. Durch freie radikalische Polymerisation von (7) mit (8) wurde das neuartige Hybridmaterial AuNP-co-MMA (9) erhalten. Das Comonomer MMA wurde im großen Überschuss verwendet, da die Konzentration der polymerisierbaren Gruppen im Reaktionsgemisch sonst zu gering gewesen wäre.



**Abb. 31: Syntheschema zur Herstellung von Goldnanopartikel-Methylmethacrylat Copolymeren**

Der Nachweis der Copolymerisation der beiden Monomere wurde mittels GPC erbracht. Mit einer Lösung von LiBr in DMF als Eluent wurden die Proben über eine Säule getrennt und die Signale wurden mittels UV- und RI-Detektor aufgezeichnet. Während im UV-Detektor das Signal der Goldnanopartikel sichtbar wurde, verursachte das Polymerrückgrat ein Signal im RI-Detektor. Eine Überlagerung beider Signale belegte die Anbindung der Goldnanopartikel an das Polymerrückgrat

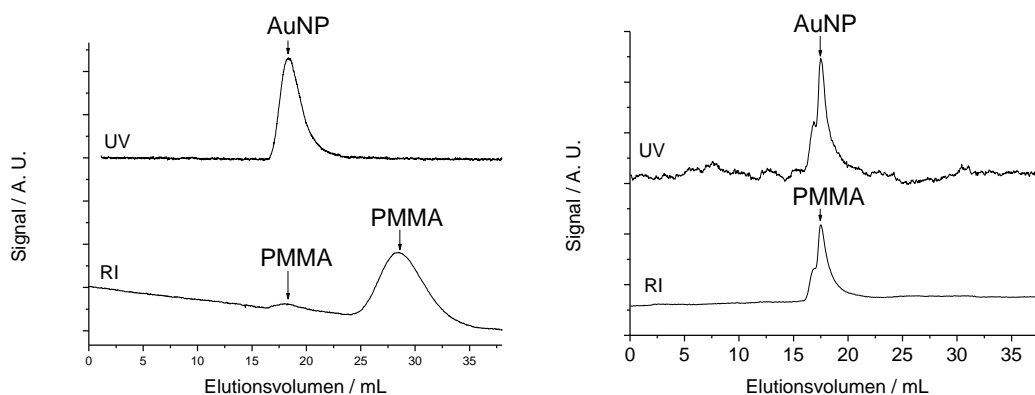
(Abb. 32, links). Auf Grund des großen Überschusses von MMA (8) ist zudem ein deutliches Signal für PMMA-Homopolymer im RI-Detektor sichtbar. Das Elugramm des korrespondierenden Blends aus Goldnanopartikeln (5) und Polymethylmethacrylat (PMMA) hingegen zeigte keine Überlagerung der beiden Signale, so dass in diesem Fall keine Verknüpfung der beiden Komponenten vorlag (Abb. 32, rechts).



**Ab**

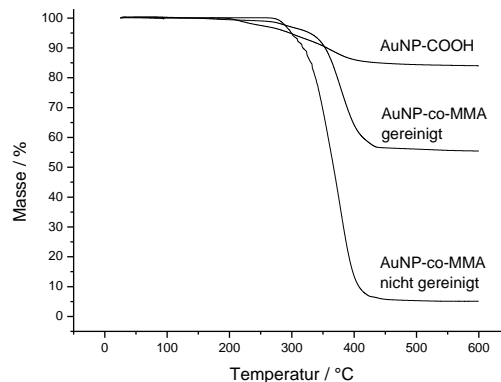
**b. 32: GPC Elugramme von AuNP-co-MMA (9) im Gemisch mit PMMA-Homopolymer (links) und einem Blend aus AuNP-COOH (5) mit PMMA (rechts)**

Die Aufreinigung des Copolymers AuNP-co-MMA von PMMA-Homopolymer erfolgte durch Zentrifugieren einer Lösung in Toluol. Auf Grund der guten Löslichkeit von PMMA in Toluol blieb das reine Homopolymer in Lösung, während sich das deutlich schwerere Goldpartikel-haltige Copolymer absetzte. Der Nachweis erfolgte ebenfalls mittels GPC. Während vor der Aufreinigung im RI-Detektor ein großes Signal für PMMA Homopolymer sichtbar ist (Abb. 33, links), ist dieses nach der Reinigung nicht mehr vorhanden (Abb. 33, rechts).



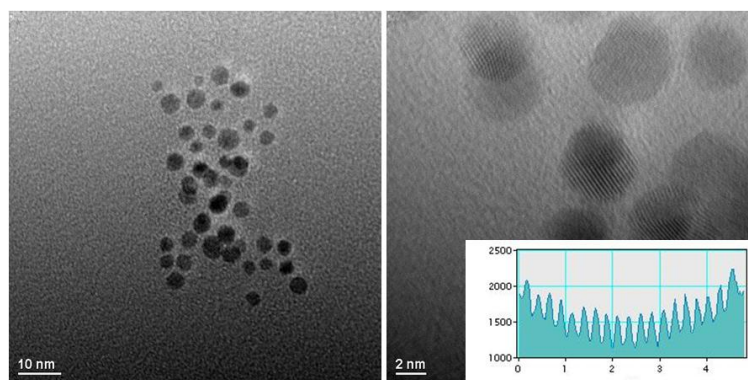
**Abb. 33: GPC Elugramme von AuNP-co-MMA (9) vor der Aufreinigung von PMMA Homopolymer (links) und nach der Aufreinigung (rechts) (Signale nach der Aufreinigung wurden vergrößert dargestellt)**

Der Goldgehalt der Proben wurde durch TGA bestimmt. Während im untersuchten Temperaturbereich von 20 °C bis 600 °C thermische Zersetzung der organischen Komponenten stattfand, blieb der Goldanteil als Restasche zurück (Abb. 34). Die oberflächenpolymerisierten AuNP-COOH (5) enthielten einen organischen Anteil der Ligandenhülle von 16 wt %. Der organische Anteil des Copolymeres (9) vor der Aufreinigung betrug 45 wt %, während dieser durch Reinigung auf 26 wt % reduziert wurde. Dieser Befund steht im Einklang mit den zu erwartenden Werten.



**Abb. 34:** TGA Kurven von AuNP-COOH (5), AuNP-co-MMA (9) im Gemisch mit PMMA Homopolymer und aufgereinigtem AuNP-co-MMA (9)

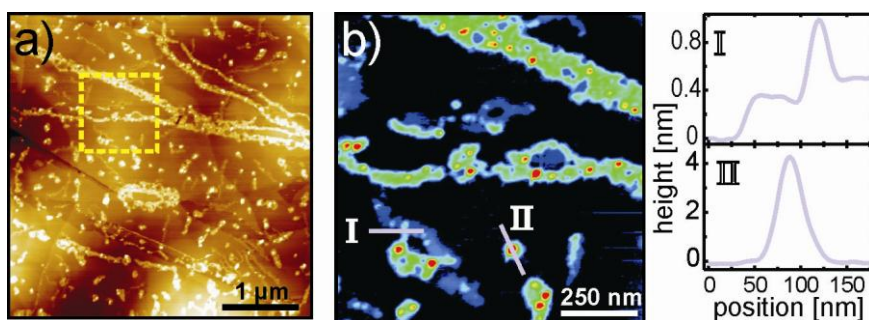
Ferner wurde das aufgereinigte Copolymer (9) im TEM untersucht. Die Partikelgröße der Goldkerne lag demnach im Bereich von 3 - 5 nm (Abb. 35). In der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HR-TEM) sind deutlich die Gitternetzabstände der Goldatome zu erkennen. Der mittlere Abstand betrug ca. 250 pm, was im Rahmen der Messgenauigkeit im Einklang mit dem Literaturwert von 235 nm steht.<sup>100</sup>



**Abb. 35:** TEM-Bilder von gereinigtem AuNP-co-MMA (9) (links), HR-TEM der gleichen Probe (rechts oben) und graphische Darstellung der Gitternetzabstände (x-Achse) als Funktion des Kontrasts (y-Achse) (rechts unten)

Da im TEM nur die Goldkerne sichtbar sind, nicht jedoch die organischen Bestandteile, wurde die Probe im Rasterkraftmikroskop (AFM) vermessen. Nach dem Spincoaten einer Lösung von (9) auf ein Graphitsubstrat sind deutlich Goldnanopartikel und Polymerstränge zu erkennen (Abb. 36).

Die Höhe eines Partikels mit Hülle lag im Bereich von 3-6 nm, die mittlere Höhe eines einzelnen PMMA Strangs betrug 0,35 nm. Die Stränge der Probe lagen häufig im Bereich mehrerer Nanometer, was auf ein Knäuel aus mehreren Strängen hindeutet.



**Abb. 36:** AFM-Bilder von AuNP-co-MMA (9) nach dem Spincoaten: a) 4 μm x 4 μm Abtastung; b) vergrößerter Ausschnitt aus a) mit linearer Abtastung verschiedener Orte der Probe; Höhenlinienprofil der in b) gezeigten Probe von Polymersträngen (I) und Goldnanopartikeln (II)

### 5.3.2 Darstellung der Eigenleistung

Alle Arbeiten wurden von mir durchgeführt, mit Ausnahme der Charakterisierung mittels AFM und XPS, die von Mira El Helou übernommen wurden. Prof. Dr. Greiner und Prof. Dr. Witte haben die Betreuung des Projekts übernommen und beratend zur Seite gestanden. Desweiteren wurden von Prof. Dr. Greiner Teile der schriftlichen Ausarbeitung übernommen. Die Analytik mittels GPC beruhte teilweise auf Vorarbeiten von Dr. Stefan Bokern.

Vorarbeiten zu dieser Arbeit wurden bereits in meiner Diplomarbeit veröffentlicht. Dabei handelt es sich um das Konzept zur Herstellung eines Makromonomers durch Vinylfunktionalisierung eines oberflächenpolymerisierten Partikels, sowie dessen Copolymerisation mit MMA. Diese Vorarbeiten dienten als Ausgangsgrundlage für die hier vorgestellte Publikation, sind jedoch nicht deren unmittelbarer Bestandteil, weil die Synthese- Aufreinigungs- und Charakterisierungsmethoden aus der Diplomarbeit modifiziert und verbessert wurden.

## 5.4 Synthese künstlicher Moleküle aus monofunktionalisierten Goldnanopartikeln durch Oberflächenpolymerisation mit einem Makroinitiator

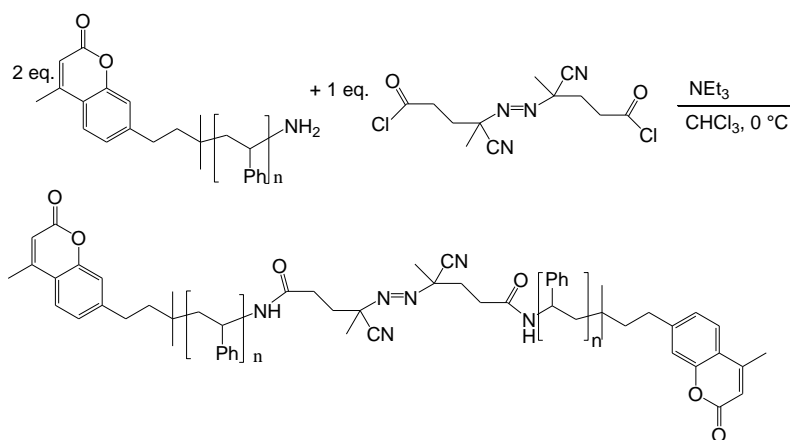
Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht:

Stefan Bokern, Katharina Gries, Hans-Helmut Görtz, Volker Warzelhan, Seema Agarwal and Andreas Greiner, „Precisely Designed Gold Nanoparticles by Surface Polymerization – Artificial Molecules as Building Blocks for Novel Materials“, *Advanced Functional Materials*, **2011**, 21, 19, 3753 – 3759.

### 5.4.1 Zusammenfassung und Diskussion

Die im ersten Abschnitt der unter 5.3 beschriebenen Synthese monofunktionalisierter Goldnanopartikel wurde weiter ausgebaut um ein künstliches Molekül mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Goldnanopartikeln und Methylcumarin aufzubauen. Methylcumarin wurde als funktionelle Gruppe verwendet, da es mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie leicht nachweisbar ist und eine Vielzahl potentieller Folgereaktionen, wie beispielsweise photochemische Dimerisierung, ermöglicht.

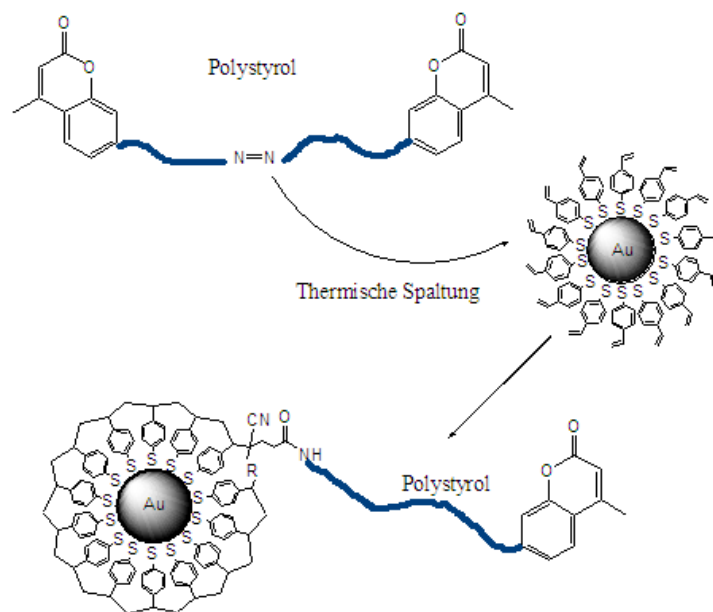
Zur Synthese des künstlichen Moleküls wurde ein Methylcumarin-funktionalisierter Makroinitiator hergestellt um die Oberfläche eines Liganden-geschützten Goldnanopartikels zu polymerisieren. Hierzu wurde mittels eines Methylcumarin-funktionalisierten ATRP-Initiators Styrol polymerisiert. Das andere Kettenende wurde anschließend zum Amin umfunktionalisiert und durch eine Kondensationsreaktion unter milden Bedingungen mit 4,4'-Azobis-4-cyanopentanoylchlorid (ACPC) umgesetzt (Abb. 37).



**Abb. 37:** Synthese des Makroinitiators aus Methylcumarin-funktionalisiertem Polystyrol durch Kondensation mit ACPC

Mittels GPC konnte nachgewiesen werden, dass das Molekulargewicht durch die Kondensationsreaktion verdoppelt wurde. Zudem wurde gezeigt, dass durch thermische Behandlung das Molekulargewicht der Verbindung wieder halbiert werden kann, so dass eine Dimerisierungsreaktion über die Methylcumaringruppe ausgeschlossen werden konnte.

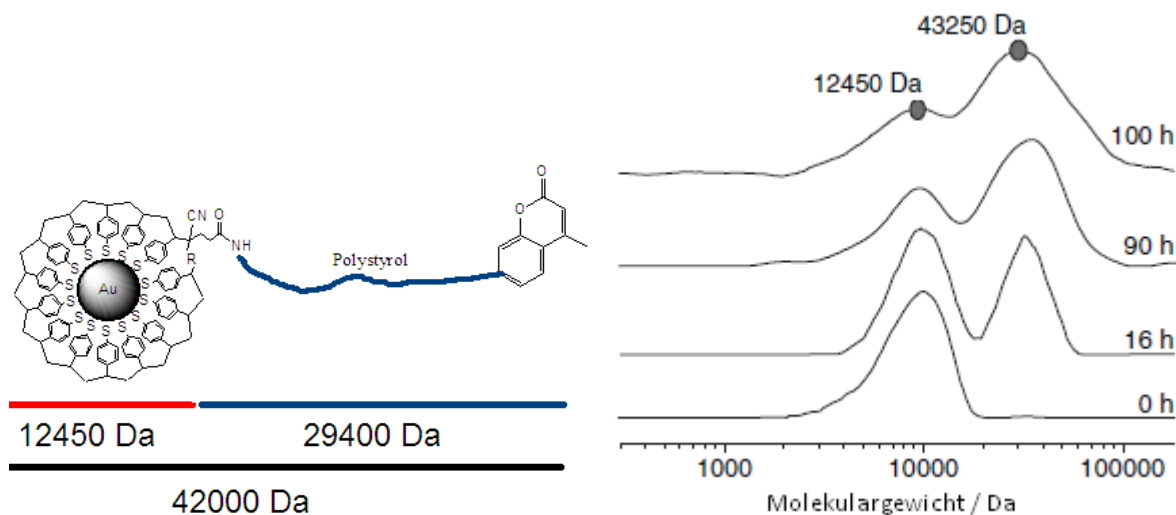
Die Oberflächenpolymerisation eines in 4-Mercapto-*o*-styryl-geschützten Goldnanopartikels mit Hilfe des Methylcumarin-funktionalisierten Makroinitiators führte zur Bildung eines künstlichen Moleküls mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung (Abb. 38).



**Abb. 38: Schematische Darstellung der Oberflächenpolymerisation eines 4-Mercapto-*o*-styryl-geschützten Goldnanopartikels durch einen Methylcumarin-funktionalisierten Polystyrol-Makroinitiator**

Der Nachweis der Monofunktionalisierung des Goldpartikels wurde durch GPC-Messungen erbracht. Hierzu wurden die Molekulargewichte des reinen Goldnanopartikels, eines Initiatorfragments sowie des Reaktionsprodukts verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die Molekulargewichte des Partikels und des Initiatorfragments im Verlauf der Reaktion näherungsweise aufaddieren, was die Kupplung der beiden Komponenten belegt (Abb. 39, links). Bei zeitaufgelöster Betrachtung der Reaktion wurde deutlich, dass der Anteil der reinen Goldpartikel mit einem Molekulargewicht von ca. 12450 Da stetig abnimmt, während der Anteil des Reaktionsprodukts mit ca. 42000 Da – 44000 Da stetig zunimmt (Abb. 39, rechts).





**Abb. 39:** Darstellung der mittels GPC gemessenen Molekulargewichte der Reaktionsedukte und des Produkts (links); Veränderung der Molekulargewichte der Oberflächenpolymerisation von Goldnanopartikeln mit einem Makroinitiator bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (rechts)

Die Veränderung des Molekulargewichts im Verlauf der Reaktion ist auf eine Änderung des hydrodynamischen Radius des Goldpartikel-Polymer-Konjugats zurückzuführen, da durch Messungen im Transmissionselektronenmikroskop gezeigt werden konnte, dass der Durchmesser der Goldnanopartikelkerne im Verlauf der Reaktion konstant bleibt. Die Reaktion konnte mit Makroinitiatoren unterschiedlichen Molekulargewichts reproduziert werden. Die Aufreinigung der Produkte erfolgte durch Ausfällen aus Methylbutylether und führte zu hochreinen Verbindungen.

#### 5.4.2 Darstellung der Eigenleistung

Die von Dr. Stefan Bokern durchgeführte Arbeit beruht auf Vorarbeiten, die von mir durchgeführt wurden, jedoch nicht Teil dieser Arbeit sind. Zu den Vorarbeiten gehört die Oberflächenpolymerisation mit Hilfe von Makroinitiatoren zur gezielten Funktionalisierung von Goldnanopartikeln. Desweiteren wurden von mir in Zusammenarbeit mit Dr. Norman Grabe die ersten GPC-Messungen zur Charakterisierung der angestrebten stöchiometrischen Monofunktionalisierung vorgenommen. Ich habe für die Durchführung der Synthesen und die Interpretation der Ergebnisse beratende Funktion übernommen. Prof. Dr. Greiner, Prof. Dr. Agarwal, Prof. Dr. Warzelhan und Dr. Görtz haben die Betreuung des Projekts übernommen und beratend zur Seite gestanden. Gesamtbetreuung und Hauptkorrektur wurden von Prof. Dr. Greiner übernommen.

## 6 Ausblick

Im Bereich der Menthol-beladenen Goldnanopartikel konnte bislang der Bindungscharakter der Schwefelverbindung an die Goldoberfläche nicht eindeutig geklärt werden und erfordert weitere Forschungsarbeiten in diesem Bereich. Dies betrifft neben der Frage nach dem Bindungscharakter auch das Absorptions- und Desorptionsverhalten der Liganden sowohl bei der Lagerung in Lösung, als auch während der GPC Messung beim Transport durch die Trennsäule. Darüber hinaus eröffnet sich ein breites Anwendungsgebiet durch Substitution von Menthol durch andere Wirkstoffe, insbesondere solche mit signifikanten bio-physiologischen Eigenschaften. So bietet sich die Möglichkeit, Goldnanopartikel als Biomarker einzusetzen und mit hohem Wirkstoffkonzentrationen zu beladen, da die Beladungsdichte bei der hier präsentierten Syntheseroute nicht durch die Anzahl freier Koordinationsstellen auf der Partikeloberfläche begrenzt ist.

Das Gebiet der vinyl-funktionalisierten Goldnanopartikel bietet ebenfalls Potential für weitere Forschungsarbeiten. So wurden bislang die Copolymerisationsparameter von AuNP-Makromonomeren nicht bestimmt. Ferner könnten Studien zu den Viskositätseigenschaften von AuNP-co-MMA im Vergleich zum Blend interessante Abweichungen zeigen. Darüber hinaus bietet sich das System an, durch Behandlung mit Cyanid die Goldkerne heraus zu lösen und die verbleibenden Polymerhüllen durch andere Metalle, wie z. B. Silber, Palladium, Platin oder Kupfer wieder zu befüllen. So kann das neuartige Hybridmaterial auf eine Reihe weiterer Metalle ausgeweitet werden.

Neben dem hier präsentierten Ansatz der Oberflächenpolymerisation zur stöchiometrischen Monofunktionalisierung ergeben sich auch aus dem unter Kapitel 3.4 erläuterte Einzelkettenansatz vielversprechende Perspektiven. Die Anwendung dieses Ansatzes bietet Potential, die hier vorgestellten Synthesen zu vereinfachen und zu erweitern. So ist es beispielsweise denkbar, durch Wahl geeigneter Endgruppen eine gezielte Difunktionalisierung der Partikel zu erreichen oder mit dieser Methode zwei Nanopartikel durch eine Polymerkette zu verbinden. Hierfür könnte das Triblockcopolymer Poly(4-vinylpyridin-b-styrol-b-4-vinylpyridin) verwendet werden, dessen Vinylpyridin-Blöcke jeweils einen Metallnanopartikel „einwickeln“ können. Dieser Ansatz kann als eine Weiterentwicklung der Arbeit über Cumarin-monofunktionalisierte Goldnanopartikel betrachtet werden, da das Produkt dieser Reaktion strukturelle Ähnlichkeiten zum Dimerisierungsprodukt der Cumarin-Verbindung aufweist.

Auch die Arbeit über Elektrosponnen wässriger Dispersionen von Goldnanopartikeln eröffnet weiteres Forschungspotential. So wurde bislang nur ansatzweise die Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie Partikelgröße, Konzentration, sowie Brenntemperatur- und Dauer auf den Durchmesser der

resultierenden Goldnanodrähte untersucht. Ferner könnte die Herstellung von Goldnanodrähten durch Elektrosinnen anisotroper Partikel, wie z. B. Stäbchen, zur Herstellung von Drähten erprobt werden. Durch die Ausrichtung der Stäbchen in Faserrichtung ist eine bessere Überlappung im Vergleich zu den sphärischen Partikeln zu erwarten. Somit könnten dünnere Drähte bei geringerem Materialeinsatz erhalten werden. Die Ausweitung des Konzepts auf Nanopartikel anderer edler Metalle, wie beispielsweise Platin, Palladium und Iridium wurde ebenfalls noch nicht durchgeführt und bietet wie in Fall von Gold deutliche Vorteile gegenüber der direkten Verwendung von Metallsalzen. Die Verwendung einer Nahfeld-Elektrosinn-Apparatur eröffnet die potentielle Anwendung von Goldnanodrähten in der Mikroelektronik. Darüber hinaus kann auch die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Edelmetallnanodrähten zu weiteren interessanten Ergebnissen führen.

## 7 Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Andreas Greiner für die interessante Aufgabenstellung, fachliche Betreuung, Anregung und Unterstützung während der Zeit meiner Promotion vom Juli 2008 bis Januar 2012 herzlich danken. Mir wurde die Möglichkeit geboten, selbstständig zu forschen und eigene Ideen zu realisieren.

Frau Prof. Dr. Agarwal danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und die fachliche Rücksprache während der Dauer der Promotion.

Ein weiteres großes Dankeschön gebührt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Greiner und Agarwal für die großartige Unterstützung und die gute Zusammenarbeit. Sie sorgten stets für eine positive Arbeitsatmosphäre und trugen durch fachliche Anregung zu einer Bereicherung dieser Arbeit bei. Insbesondere möchte ich mich bei meinem Laborkollegen Christian Brandl für die gute gemeinsame Zeit bedanken. Ein besonderer Dank gebührt Dr. Stefan Bokern und Fabian Mitschang, die durch ihre Kompetenz wichtige Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben. Bei weiteres Dankeschön gebührt Dr. Michael Bognitzki für Beratung in Synthesefragen. Christoph Luy und Christian Heel danke ich für Support bei der Wartung der Computersysteme und Frau Schmidt für Ihren Einsatz in der administrativen Arbeit für die Arbeitsgruppe.

Außerdem bedanke ich mich bei Katrin Bubel, Dr. Norman Grabe, Dr. Stefan Bokern und Fabian Mitschang für ihre Unterstützung bei GPC Messungen, Michael Hellwig und Dr. Andreas Schaper für ihre technische Assistenz bei TEM Messungen und Dr. Klaus Harms für Hilfe bei der Röntgendiffraktometrie. Ohne diese Beiträge wäre meine Arbeit so nicht möglich gewesen.

Dr. Anna Bier, Dr. Marco Gensheimer, Dr. Judith Hehl, Dr. Thorsten Röcker, Dr. Carsten Sinkel und vielen anderen ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die gute gemeinsame Zeit und viele interessante und anregende Diskussionen.

Meine Vertiefungspartikanten Michael Gellert, Alexandra Schmidt, Anastasia Schmidt und Benedikt Wolfram leisteten mit Ihren als Vorstudien einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei, Prof. Dr. Martina Stenzel, Dr. Michael Whittaker und Sam Pearson von der University of New South Wales in Sydney für die gute Zusammenarbeit während meines Forschungsaufenthalts in Australien.

Ich danke meiner Familie und meinem Freund Sebastian Dohm. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

## 8 Literaturverzeichnis

- (1) Giljohann, D.; Seferos, D.; Daniel, W.; Massich, M.; Patel, P.; Mirkin, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3280.
- (2) Hunt, L. B. *Gold Bulletin* **1976**, *9*, 134.
- (3) Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1857**, London.
- (4) Edwards, P.; Thomas, J. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5576.
- (5) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- (6) Reimann, S. M.; Manninen, M. *Reviews of Modern Physics* **2002**, *74*, 1283.
- (7) Marmur, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 3517.
- (8) Jain, S. H.; Goossens, J. G. P.; Peters, G. W. M.; Duin, M. v.; Lemstra, P. J. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1848.
- (9) Bangs, L. B. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1873.
- (10) Kline, T. L.; Xu, Y.-H.; Jing, Y.; Wang, J.-P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321*, 1525.
- (11) Johannsen, M.; Gneveckow, U.; Eckelt, L.; Feussner, A.; Waldöfner, N.; Scholz, R.; Deger, S.; Wust, P.; Loening, S. A.; Jordan, A. *Int. J. Hyperthermia* **2005**, *21*, 637.
- (12) Bokern, S.; Getze, J.; Agarwal, S.; Greiner, A. *Polymer* **2011**, *54*, 912.
- (13) Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Science* **2006**, *314*, 1107.
- (14) <http://www.plasticseurope.de/Document/plastics---the-facts-2011.aspx?FoIID=2>. (16.1.2012)
- (15) Krüger, C.; Agarwal, S.; Greiner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2710.
- (16) Bednarek, S.; Chwiej, T.; Adamowski, J.; Szafran, B. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 205316.
- (17) Holleitner, A. W.; Blick, R. H.; Hüttel, A. K.; Eberl, K.; Kotthaus, J. P. *Science* **2002**, *297*, 70.
- (18) Jaskolski, W.; Bryant, G. W.; Planelles, J.; Zielinski, M. *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *90*, 1075.
- (19) Liu, W.; Sanwlani, S.; Hazbun, R.; Kolodzey, J.; Bracker, A. S.; Gammon, D.; Doty, M. F. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 121304.
- (20) Schedelbeck, G.; Wegscheider, W.; Bichler, M.; Abstreiter, G. *Science* **1997**, *278*, 1792.
- (21) Schreiber, L. R.; Braakman, F. R.; Meunier, T.; Calado, V.; Danon, J.; Taylor, J. M.; Wegscheider, W.; Vandersypen, L. M. K. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 1.
- (22) Stafford, C. A.; Kotlyar, R.; Sarma, S. D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7091.
- (23) Zhou, X.; Sanwlani, S.; Liu, W.; Lee, J. H.; Wang, Z. M.; Salamo, G.; Doty, M. F. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 205411.
- (24) Tempesti, G.; Mange, D.; Stauffer, A. *Artificial Life* **1998**, *4*, 259.
- (25) Ziolkowski, R. W.; Auzanneau, F. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 3192.
- (26) Reichhardt, C. J. O.; Reichhardt, C.; Bishop, A. R. *Eur. Phys. J. E* **2007**, *22*, 11.
- (27) Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377–1400.
- (28) Wang, H.; Brandl, D. W.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 53.
- (29) Xu, L.; Kuang, H.; Wang, L.; Xu, C. J. *Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16759.
- (30) DeVries, G. A.; Brunnbauer, M.; Hu, Y.; Jackson, A. M.; Long, B.; Neltner, B. T.; Uzun, O.; Wunsch, B. H.; Stellacci, F. *Science* **2007**, *315*, 358.
- (31) Perepichka, D. F.; Rosei, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6006.
- (32) *Metallic Nanomaterials*; Kumar, C., Ed.; Wiley VCH: Weinheim, 2009.
- (33) Enüstün, B. V.; Turkevich, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317.
- (34) Frens, G. *Colloid & Polymer Science* **1972**, *250*, 736.
- (35) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700.
- (36) Bastus, N. G.; Comenge, J.; Puntès, V. c. *Langmuir* **2011**, *27*, 11098.

- (37) Gries, K.; Bubel, K.; Wohlfahrt, M.; Agarwal, S.; Koert, U.; Greiner, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2551.
- (38) Sun, X. P.; Zhang, Z. L.; Zhang, B. L.; Dong, X. D.; Dong, S. J.; Wang, E. K. *Chinese Chemical Letters* **2003**, *14*, 866.
- (39) Male, K. B.; Li, J.; Bun, C. C.; Ng, S.-C.; Luong, J. H. T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 443.
- (40) Sardar, R.; Shumaker-Parry, J. S. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1167.
- (41) Khanna, P. K.; Gokhale, R.; Subbarao, V. V. V. S.; Vishwanath, A. K.; Das, B. K.; Satyanarayana, C. V. V. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *92*, 229.
- (42) Perrault, S. D.; Chan, W. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17042.
- (43) Corbierre, M. K.; Lennox, R. B. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5691.
- (44) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *7*, 801.
- (45) Gries, K. *Diplomarbeit* **2008**, Phillips-Universität Marburg.
- (46) <http://www3.imperial.ac.uk/people/s.maier/research/plasmonicnanocavities> (10.01.2012).
- (47) El-Brolosy, T. A.; Abdallah, T.; Mohamed, M. B.; Abdallah, S.; K.Easawi; Negm, S.; Talaat, H. *Eur. Phys. J. Special Topics* **2008**, *153*, 361.
- (48) Jeanmaire, D. L.; Van-Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1.
- (49) Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215.
- (50) Hu, J.; Wang, Z.; Li, J. *Sensors* **2007**, *7*, 3299.
- (51) Kho, K. W.; Shen, Z. X.; Zeng, H. C.; Soo, K. C.; Olivo, M. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7462.
- (52) Schneider, G.; Decher, G. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 530.
- (53) Dulkeith, E.; Ringler, M.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Javier, A. M.; Parak, W. J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 585.
- (54) Raffa, P.; Evangelisti, C.; Vitulli, G.; Salvadori, P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3221.
- (55) Ahn, H. G.; Choi, B. M.; Lee, D. J. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 3599.
- (56) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. *J. Catal.* **1993**, *144*, 175.
- (57) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *281*, 1647.
- (58) Ghosh, A.; Basak, S.; Wunsch, B. H.; Kumar, R.; Stellacci, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8046.
- (59) Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- (60) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- (61) Guzman, J.; Gates, B. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *115*, 714.
- (62) He, X.; Liu, H.; Li, Y.; Wang, S.; Li, Y.; Wang, N.; Xiao, J.; Yu, X.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2811.
- (63) Jans, H.; Jans, K.; Lagae, L.; Borghs, G.; Maes, G.; Huo, Q. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 455702.
- (64) Kemal, L.; Jiang, X. C.; Wong, K.; Yu, A. B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15656.
- (65) Akamatsu, K.; Shimada, M.; Tsuruoka, T.; Nawafune, H.; Fujii, S.; Nakamura, Y. *Langmuir* **2010**, *26*, 1254.
- (66) Newman, J. D. S.; Blanchard, G. J. *Journal of Nanoparticle Research* **2006**, *9*, 861.
- (67) Nasir, S. M.; Nur, H. *Journal of Fundamental Sciences* **2008**, *4*, 245.
- (68) Nie, Z.; Fava, D.; Kumacheva, E.; Zou, S.; Walker, G. C.; Rubinstein, M. *Nature Materials* **2007**, *6*, 609.
- (69) Gibson, M. I.; Danial, M.; Klok, H.-A. *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 286.
- (70) Henderson, I. M.; Hayward, R. C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3249.
- (71) Roth, P. J.; Boyer, C.; Lowe, A. B.; Davis, T. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1123.
- (72) Hotchkiss, J. W.; Lowe, A. B.; Boyes, S. G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6.
- (73) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3087.

- (74) Dong, H.; Zhu, M.; Yoon, J. A.; Gao, H.; Jin, R.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12852.
- (75) Li, D.; He, Q.; Cui, Y.; Li, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 412.
- (76) Kim, B. J.; Bang, J.; Hawker, C. J.; Chiu, J. J.; Pine, D. J.; Jang, S. G.; Yang, S.-M.; Kramer, E. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 12693.
- (77) Fan, J.; Bozzola, J. J.; Gao, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *254*, 108.
- (78) Wu, M.; O'Neill, S. A.; Brousseau, L. C.; McConnell, W. P.; Shultz, D. A.; Linderman, R. J.; Feldheim, D. L. *Chem. Commun.* **2000**, 775.
- (79) Shenoy, D.; Fu, W.; Li, J.; Crasto, C.; Jones, G.; DiMarzio, C.; Sridhar, S.; Amiji, M. *Int. J. Nanomedicine* **2006**, *1*, 51.
- (80) Gibson, J. D.; Khanal, B. P.; Zubarev, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11653.
- (81) Brown, S. D.; Nativo, P.; Smith, J.-A.; Stirling, D.; Edwards, P. R.; Venugopal, B.; Flint, D. J.; Plumb, J. A.; Graham, D.; Wheate, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4678.
- (82) Liu, Y.; Shipton, M. K.; Ryan, J.; Kaufman, E. D.; Franzen, S.; Feldheim, D. L. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2221.
- (83) Park, J. H.; Lim, Y. T.; Park, O. O.; Kim, Y. C. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 331.
- (84) Tokareva, I.; Minko, S.; Fendler, J. H.; Hutter, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15950.
- (85) Tomalia, D. A.; Frechet, J. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719.
- (86) Zhang, X. W.; Liu, L.; Tian, J.; Zhang, J.; Zhao, H. Y. *Chem. Commun.* **2008**, 6549.
- (87) Shaffer, A. W.; Worden, J. G.; Huo, Q. *Langmuir* **2004**, *20*, 8343.
- (88) Huo, Q.; Worden, J. G. *Journal of Nanoparticle Research* **2007**, *9*, 1013.
- (89) Sung, K.-M.; Mosley, D. W.; Peelle, B. R.; Zhang, S.; Jacobson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5064.
- (90) Lévy, R.; Wang, Z.; Duchesne, L.; Doty, R. C.; Cooper, A. I.; Brust, M.; Fernig, D. G. *Chem. Bio. Chem.* **2006**, *6*, 592.
- (91) Plattner, D.; Dyer, D. J. *Centre Science Journal* **2010**, *25*, 23.
- (92) Wilson, R.; Chen, Y.; Aveyard, J. *Chem. Commun.* **2004**, 1156.
- (93) Bokern, S.; Gries, K.; Agarwal, S.; Görtz, H.-H.; Warzelhan, V.; Greiner, A. *Adv. Func. Mater.* **2011**, *21*, 3753.
- (94) Sperling, R. A.; Pellegrino, T.; Li, J. K.; Chang, W. H.; Parak, W. J. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 943.
- (95) Zanchet, D.; Micheel, C. M.; Parak, W. M.; Gerion, D.; Williams, S. C.; Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11758.
- (96) Zanchet, D.; Micheel, C. M.; Parak, W. J.; Gerion, D.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 32.
- (97) Qin, W. J.; Yung, L. Y. L. *Nucleic Acid Research* **2007**, *35*, 1.
- (98) Chen, G.; Wang, Y.; Tan, L. H.; Yang, M.; Tan, L. S.; Chen, Y.; Chen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4218.
- (99) Novak, J. P.; Nickerson, C.; Franzen, S.; Feldheim, D. L. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5758.
- (100) Nørgaard, K.; Weygand, M. J.; Kjaer, K.; Brust, M.; Bjørnholm, T. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 221.

## 9 Anhang

### Wissenschaftlicher Werdegang

- |                   |   |
|-------------------|---|
| 07/2008 – heute   | <p><b>Doktorarbeit in Makromolekularer Chemie</b></p> <p>Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Greiner</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Thema „Synthese und Charakterisierung neuartiger Hybridmaterialien aus Polymer-geschützten Goldnanopartikeln“</li></ul>  |
| 10/2009 – 11/2009 | <p>Forschungsaufenthalt an der University of New South Wales, Australien</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Forschungsarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martina Stenzel zum Thema „RAFT on Gold Nanoparticles“</li></ul>   |
| 10/2002 – 07/2008 | <p><b>Studium der Chemie</b></p> <p>Philipps-Universität Marburg</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Diplomarbeit in Makromolekularer Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Greiner</li></ul> <p>Thema: „Synthese monofunktionalisierter Goldnanopartikel, Darstellung eines 4-Vinylanilin-Methacrylat-Goldnanopartikel-Copolymers und Studien zur Darstellung eines Proteinmarkers für Streptavidin“</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Abschluss als Diplom-Chemiker</li></ul> |
| 09/2005 – 03/2006 | <p>2 Trimester Studium an der University of Birmingham, Großbritannien</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Forschungsarbeit in der Arbeitsgruppe von Dr. Liam Cox zum Thema „Synthesis of Sulfoximines as Inhibitors of Inositol Monophosphatase“</li></ul>   |